

ANNALEN
DER
CHEMIE
UND
PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN UND REDIGIRT

VON

FRIEDRICH WÖHLER, JUSTUS LIEBIG
UND HERMANN KOPP.

BAND CXLVII.

LEIPZIG UND HEIDELBERG.
C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.
1868.

ANNALEN
DER
CHEMIE
UND
PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN UND REDIGIRT

VON

FRIEDRICH WÖHLER, JUSTUS LIEBIG
UND HERMANN KOPP.

NEUE REIHE. BAND LXXI.

LEIPZIG UND HEIDELBERG.
C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.
1868.

Inhaltsanzeige des CXLVII. Bandes.

Erstes Heft.

Seite

Zweites Heft.

Drittes Heft.

ANNALEN
DER
CHEMIE UND PHARMACIE.

CXLVII. Bandes erstes Heft.

Untersuchungen über das Mesitylen.

Zweite Abhandlung.

Ueber einige neue Substitutionsproducte des Mesitylens;

von *Rudolph Fittig* und *John Storer.*

Nitromesitylen, $C_9H_{11}(NO_2)$. — Rauchende Salpetersäure verwandelt das Mesitylen schon in der Kälte in Dinitromesitylen (diese Annalen CXLI, 132). Gewöhnliche concentrirte Salpetersäure von 1,38 spec. Gewicht wirkt in der Kälte kaum auf den Kohlenwasserstoff ein; erwärmt man aber auf dem Wasserbade, so beginnt die Einwirkung bald unter Entwickelung rother Dämpfe und schreitet dann ohne weiteres Erwärmen fort. Giefst man nach Beendigung derselben das Product in Wasser, so scheidet sich ein dunkel gefärbtes Oel ab. Dieses wurde mit Wasser der Destillation unterworfen. Mit den Wasserdämpfen ging ein schwach gelb gefärbtes Oel über und in der Retorte blieb ein dunkelbrauner harzartiger Körper. Das überdestillirte und vom Wasser getrennte Oel scheidet, wenn es in Alkohol gelöst und die Lösung an einen kühlen Ort gestellt wird, bisweilen grofse Krystalle von Nitromesitylen ab; meistens aber erhält man selbst beim Abkühlen mit Eis und Kochsalz nur wieder

ein öliges Product. Um das Nitromesitylen rein zu erhalten, ist es deshalb besser, das Oel zunächst für sich zu destilliren. Es geht dabei zuerst unangegriffenes Mesitylen über; dann steigt der Siedepunkt rasch, und die zwischen 220 und 250° aufgefangenen Portionen erstarren beim Abkühlen fast vollständig. Man giefst den flüssig gebliebenen Theil ab und reinigt die Krystalle durch einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol.

Leicht und in ziemlicher Menge erhält man das Nitromesitylen als Nebenproduct bei der Darstellung der Mesitylensäure. Es geht beim Abdestilliren dieser Säure mit den Wasserdämpfen im Anfange mit über. Sättigt man die ersten Destillate mit kohlensaurem Natrium, so bleibt ein halbflüssiges hellgelbes Oel ungelöst, welches, wenn die Oxydation des Mesitylens zu Ende geführt ist, nahezu reines Nitromesitylen ist. Man braucht es nur abzufiltriren und in wenig Alkohol zu lösen, so erhält man es in reinem, schön krystallisirtem Zustand.

Das Nitromesitylen krystallisirt aus Alkohol in sehr schön ausgebildeten, zolllangen und ziemlich dicken Prismen, die glänzend und durchsichtig und in der Regel schwach gelblich gefärbt sind. Beim Krystallisiren in flachen Gefäfsen, deren Boden nur eben von der Lösung bedeckt ist, erhält man zuweilen sehr grofse tafelförmige Krystalle. Das Nitromesitylen ist in kaltem Alkohol ziemlich leicht, in siedendem fast in jedem Verhältnifs löslich. Es schmilzt bei 41° und siedet ohne Zersetzung bei 240 bis 250°. Das Destillat erstarrt sofort wieder zu einer vollständig farblosen Krystallmasse.

0,1975 Grm. gaben 0,4725 CO_2 = 0,12886 C und 0,1232 H_2O = 0,01369 H.

	Berechnet		Gefunden
C_9	108	65,45	65,27
H_{11}	11	6,67	6,93
NO_2	46	27,88	—
	165	100,00.	

Das Nitromesitylen ist verschieden von dem isomeren Nitrocumol und Nitropseudocumol. Ersteres ist flüssig und von letzterem unterscheidet es sich durch niedrigeren Schmelzpunkt und niedrigeren Siedepunkt. Das Nitropseudocumol schmilzt nach Schaper *) bei 71° und siedet bei 265°.

In unreinem flüssigem Zustande haben schon Cahours und Hofmann das Nitromesitylen erhalten. Cahours beschreibt dasselbe als ein Oel, welches beim Behandeln mit alkoholischem Kali sich unter Erhitzung zersetzt und dabei eine Flüssigkeit und einen aus der Lösung in Alkohol bei freiwilliger Verdunstung in schönen Tafeln krystallisirenden Körper giebt, der dieselbe Zusammensetzung wie das Nitromesitylen besitzt. Es ist wahrscheinlich, dafs dieser letztere Körper, den Cahours für ein Zersetzungsproduct hielt, das eigentliche reine Nitromesitylen war, und dafs durch die Behandlung mit alkoholischem Kali nur fremde Beimengungen zerstört wurden.

Das reine Nitromesitylen widersteht der Oxydation sehr. Durch Erhitzen mit chromsaurem Kalium und verdünnter Schwefelsäure konnten wir dasselbe nicht in Nitromesitylensäure verwandeln. Wir glauben aber, dafs dieses negative Resultat durch die physikalischen Eigenschaften des Nitromesitylens veranlafst ist, denn diese Verbindung ist mit den Wasserdämpfen so flüchtig, dafs sie sich, so oft man sie auch mit dem Oxydationsgemisch in Berührung bringt, doch schon nach wenigen Augenblicken wieder vollständig in erstarrtem Zustande im Kühler befindet.

Amidomesitylen (Mesidin), $C_9H_{11}(NH_2)$. Das Nitromesitylen wird beim Kochen mit Zinn und Salzsäure erst nach längerer Zeit vollständig gelöst. Aus der mit Wasser verdünnten Lösung wurde das Zinn mit Schwefelwasserstoff

*) Zeitschr. f. Chemie, n. F. III, 13.

entfernt, das Filtrat fast zur Trockne verdunstet und das in Krystallen abgeschiedene salzsaure Salz durch Umkrystallisiren gereinigt. Versetzt man die Lösung dieses Salzes mit Ammoniak, so trübt sie sich und es entsteht ein dem Anschein nach fester Niederschlag. Läfst man aber einige Zeit stehen, so scheidet sich die freie Base in vollständig farblosen Oeltropfen ab, die nahezu dasselbe spec. Gewicht, wie das Wasser, haben und in Wasser kaum, in Alkohol dagegen leicht löslich sind. Bei 0° erstarrt die Base noch nicht. Wir hielten es für überflüssig, die freie Base zu analysiren, da ihr Aussehen keinen Zweifel an ihrer Reinheit liefs und durch die Analyse der Salze ihre Zusammensetzung bereits festgestellt war.

Salzsaures Amidomesitylen, $C_9H_{11}(NH_2), HCl$. Die vom Zinn befreite Lösung dieses Salzes erstarrt bei hinreichender Concentration zu einem Brei federartiger Krystalle, die vollkommen farblos und in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Beim freiwilligen Verdunsten der wässerigen Lösung erhält man das Salz in grofsen, sehr schön ausgebildeten, farblosen und durchsichtigen Säulen.

0,163 Grm. gaben 0,1339 AgCl = 0,03402 HCl.

	Berechnet		Gefunden
$C_9H_{13}N$	135	78,78	—
HCl	36,5	21,22	20,87
	171,5	100,00.	

Salzsaures Amidomesitylen-Chlorzinn, $2(C_9H_{13}N, HCl) + SnCl_2$, scheidet sich beim Verdunsten der Lösung ab, die man durch Reduction des Nitromesitylens mit Zinn und Salzsäure erhält. Farblose nadelförmige, ziemlich schwer lösliche Krystalle, die durch reines Wasser zersetzt werden, sich aber aus verdünnter Salzsäure umkrystallisiren lassen.

0,327 Grm. gaben 0,0905 SnO_2 = 0,0712 Sn.

	Berechnet		Gefunden
$2(C_9H_{13}N, HCl)$	343	64,47	—
Sn	118	22,18	21,78
Cl_2	71	13,35	—
	532	100,00.	

Oxalsaures Amidomesitylen, $2(C_9H_{13}N)H_2C_2O_4$. Die alkoholische Lösung des Amidomesitylens giebt mit einer alkoholischen Lösung von Oxalsäure einen weifsen krystallinischen, in Wasser schwer löslichen Niederschlag. Auch wenn man überschüssige Oxalsäure anwendet, besteht dieser, wie uns die Analyse zeigte, aus einem Gemenge von neutralem und saurem Salz. Um das reine neutrale Salz zu erhalten, versetzten wir die wässerige Lösung des reinen salzsauren Amidomesitylens mit neutralem oxalsaurem Ammonium. Nach wenigen Augenblicken schied sich ein aus farblosen glänzenden Krystallblättchen bestehender Niederschlag ab, der mit kaltem Wasser gewaschen, dann neben Schwefelsäure getrocknet und analysirt wurde.

0,131 Grm. gaben 0,3169 CO_2 = 0,08643 C und 0,095 H_2O = 0,01055 H.

	Berechnet		Gefunden
C_{20}	240	66,66	65,98
H_{28}	28	7,78	8,05
N_2	28	7,78	—
O_4	64	17,78	—
	360	100,00.	

Sehr merkwürdig ist das Verhalten dieses Salzes gegen Wasser. Es läfst sich daraus nicht umkrystallisiren. In kaltem Wasser ist es, wie schon aus der Darstellung folgt, schwer löslich; in siedendem löst es sich ziemlich leicht, aber diese Lösung scheidet weder beim Erkalten, noch wenn sie auf ein kleines Volumen verdunstet wird, das Salz wieder ab. Dampft man sie im Wasserbade ganz zur Trockne ein, so bleibt ein amorpher Rückstand, der sich in Wasser wieder löst, aber auf Zusatz von Ammoniak kein Amidomesitylen abscheidet.

Bromsubstitutionsproducte.

I. *Monobrommesitylen*, $C_9H_{11}Br$. — Brom wirkt sehr energisch auf das Mesitylen ein. Läfst man in gut abgekühltes Mesitylen ein Molecul Brom durch eine feine Capillarröhre sehr langsam eintreten, so wird das Brom immer augenblicklich verschluckt und die Masse bleibt fast bis zu Ende der Operation vollständig farblos. Es läfst sich nicht vermeiden, dafs sich hierbei neben dem Monobrommesitylen eine kleine Menge der höheren Substitutionsproducte bildet. Das Product wurde mit Natronlauge und Wasser gewaschen, und nach dem Trocknen über Chlorcalcium der fractionirten Destillation unterworfen. Dabei ging anfänglich etwas unverändertes Mesitylen, zwischen 190 und 220° eine kleine Menge einer prachtvoll roth gefärbten Flüssigkeit, und endlich zwischen 220 und 230° die Hauptmenge des Productes über. Bei fortgesetzter fractionirter Destillation verlor das über 220° siedende Destillat seine anfängliche rothe Farbe, aber die kleinen Mengen von Flüssigkeiten, welche zwischen dem Siedepunkte des Mesitylens und dem des Brommesitylens übergingen, blieben intensiv gefärbt. Die Farbe gleicht fast vollständig der einer alkoholischen Rosanilinlösung, verschwindet aber auf Zusatz von Wasser fast momentan. Wir haben diese eigenthümliche Erscheinung regelmäfsig auch bei Mesitylen von verschiedenen Darstellungen beobachtet, glauben aber trotzdem, dafs sie nur durch eine geringe Verunreinigung des Kohlenwasserstoffs mit einer fremden Substanz bedingt ist.

Das reine Monobrommesitylen ist ein farbloses wasserhelles Oel von schwachem aromatischem Geruch. Es siedet constant bei 225°, hat bei 10° das spec. Gewicht 1,3191 und erstarrt in einer Kältemischung vollständig zu einer farblosen Krystallmasse, die aufserhalb der Kältemischung rasch wieder schmilzt. Ein in die schmelzende Masse eingetauchtes Thermometer zeigt die constante Temperatur von

— 1°. — Natrium greift das Monobrommesitylen bei niedriger Temperatur kaum an *).

0,1755 Grm. gaben 0,1649 AgBr = 0,07017 Br.

	Berechnet		Gefunden
C_9	108	54,27	-
H_{11}	11	5,53	—
Br	80	40,20	40,00
	199	100,00.	

Nitrobrommesitylen, $C_9H_{10}(NO_2)Br$, entsteht neben einer kleinen Menge der folgenden Verbindung, wenn man das Brommesitylen einige Zeit mit einem Gemisch von gleichen Volumen rauchender und gewöhnlicher Salpetersäure in der Kälte in Berührung läfst. Die Masse wird dann in Wasser geschüttet und der abgeschiedene Krystallbrei, nach dem Auswaschen mit Wasser und Abpressen zwischen Fliefspapier, in siedendem Alkohol gelöst. Beim Erkalten scheiden sich zuerst haarförmige Krystalle von Dinitrobrommesitylen ab. Durch Verdampfen der Mutterlauge und wiederholtes fractionirtes Krystallisiren läfst sich die Mononitroverbindung leicht rein erhalten. Sie ist in heifsem Alkohol sehr leicht, in kaltem ziemlich leicht löslich, und scheidet sich beim freiwilligen Verdunsten der Lösung in farblosen Krystallen ab, die grofse Aehnlichkeit mit dem aus Wasser krystallisirten Salmiak zeigen. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 54°.

0,1937 Grm. gaben 0,3128 CO_2 = 0,08531 C und 0,076 H_2O = 0,00844 H.

0,1227 Grm. gaben 0,0952 AgBr = 0,04051 Br.

	Berechnet		Gefunden
C_9	108	44,26	44,04
H_{10}	10	4,10	4,35
Br	80	32,79	33,01
NO_2	46	18,85	—
	244	100,00.	

*) Wiederholte Versuche, durch Einführung von Alkoholradicalen die Homologen des Mesitylens darzustellen, ergaben nicht das gewünschte Resultat, da die beiden Bromverbindungen in der Kälte nicht gleichzeitig zersetzt wurden, sondern die gröfste Menge des Brommesitylens unangegriffen blieb. In der Wärme wurde sehr viel Mesitylen regenerirt.

Dinitrobrommesitylen, $C_9H_9(NO_2)_2Br$. — Beim Uebergiefsen mit rauchender Salpetersäure geht das Brommesitylen schon bei gewöhnlicher Temperatur nach kurzem Stehen in diese Verbindung über, die sich durch Waschen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol leicht reinigen läfst. Sie krystallisirt in feinen farblosen Nadeln, die in kaltem Alkohol wenig, in heifsem leichter, aber doch viel weniger löslich sind als die vorige Verbindung. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 189 bis 190°. Beim Erwärmen entwickelt die Verbindung einen eigenthümlichen moschusartigen Geruch.

I. 0,1896 Grm. gaben 0,2583 CO_2 = 0,07045 C und 0,0563 H_2O = 0,00625 H.

II. 0,181 Grm. gaben 0,1168 AgBr = 0,0497 Br.

	Berechnet		Gefunden
C_9	108	37,37	37,16
H_9	9	3,11	3,29
Br	80	27,68	27,46
2 NO_2	92	31,84	—
	289	100,00.	

Verhalten des Monobrommesitylens bei der Oxydation. — Beim Erhitzen mit einem Gemisch von 2 Theilen saurem chromsaurem Kalium und 3 Theilen concentrirter und mit dem dreifachen Volumen Wasser verdünnter Schwefelsäure wird das Brommesitylen ziemlich leicht zu einer farblosen, sehr schwer löslichen Säure oxydirt, die durch Abpressen, Lösen in kohlensaurem Natrium, Wiederausfällen mit Salzsäure und Umkrystallisiren aus Alkohol leicht völlig rein erhalten werden kann. Dieselbe Säure entsteht auch bei längerem Erhitzen des Brommesitylens mit verdünnter Salpetersäure (1 Vol. Säure von 1,4 spec. Gewicht und 2 Vol. Wasser), aber so dargestellt ist sie stets mit einer kleinen Menge einer nitrirten Säure verunreinigt.

I. 0,1842 Grm. der reinen Säure gaben 0,316 CO_2 = 0,0862 C und 0,066 H_2O = 0,00733 H.

II. 0,1518 Grm. gaben 0,1255 AgBr = 0,0534 Br.

	Berechnet		Gefunden
C_9	108	47,16	46,80
H_9	9	3,93	3,98
Br	80	34,94	35,17
O_2	32	13,97	—
	229	100,00.	

Die Säure ist demnach ein Substitutionsproduct der Mesitylensäure. Wir nennen sie *Brommesitylensäure.* Vielleicht ist der Name Parabrommesitylensäure geeigneter, aber es müssen erst weitere Versuche zeigen, ob diese Saure verschieden von dem direct aus der Mesitylensäure dargestellten Substitutionsproduct ist. Wegen der complicirteren Constitution der Mesitylensäure läfst sich dieses a priori nicht entscheiden, da die Analogie bei der Benzoësäure hier nicht mehr mafsgebend sein kann.

Die Brommesitylensäure ist in kaltem Wasser so gut wie unlöslich, in heifsem Wasser aufserordentlich schwer löslich, in Alkohol dagegen und namentlich in heifsem leicht löslich. Aus Alkohol krystallisirt sie in schön ausgebildeten farblosen und durchsichtigen kurzen Prismen, die dem monoklinen System anzugehören scheinen. Sie schmilzt bei 212° und sublimirt bei etwas höherer Temperatur in langen farblosen Nadeln.

Brommesitylensaures Baryum, $2(C_9H_8BrO_2)Ba$, wurde durch Kochen der Säure mit Wasser und kohlensaurem Baryum dargestellt. Es ist in kaltem Wasser schwer, in heifsem leichter löslich, und krystallisirt in feinen farblosen Nadeln. Das über Schwefelsäure getrocknete Salz ist wasserfrei.

0,2112 Grm. gaben 0,083 SO_4Ba = 0,0488 Ba.

	Berechnet		Gefunden
$2(C_9H_8BrO_2)$	456	76,90	—
Ba	137	23,10	23,10
	593	100,00.	

Brommesitylensaures Calcium, $2(C_9H_8BrO_2)Ca$, wurde durch Sättigen der Säure mit Kalkmilch und Ausfällen des überschüssigen Kalks mit Kohlensäure in der Wärme dargestellt. Es krystallisirt in langen haarfeinen Nadeln, die in Wasser leicht löslich sind.

0,1445 Grm. gaben mit oxalsaurem Ammonium gefällt nach dem Glühen 0,0165 CaO = 0,01178 Ca.

	Berechnet		Gefunden
$2(C_9H_8BrO_2)$	456	91,94	—
Ca	40	8,06	8,15
	496	100,00.	

Brommesitylensaures Kalium, $C_9H_8BrO_2K$, wurde durch genaues Ausfällen des Baryumsalzes mit schwefelsaurem Kalium und Verdunsten des Filtrates dargestellt und durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol gereinigt. Aus der alkoholischen Lösung scheidet sich das Salz in undeutlichen Krystallen ab. Es ist leicht löslich in Wasser und Alkohol.

0,1035 Grm. gaben 0,0342 SO_4K_2 = 0,01532 K.

	Berechnet		Gefunden
$C_9H_8BrO_2$	228	85,39	—
K	39	14,61	14,83
	267	100,00.	

II. *Dibrommesitylen*, $C_9H_{10}Br_2$. — Entsteht in kleiner Menge bei der Darstellung der Monobromverbindung. Bei der Reinigung dieser durch fractionirte Destillation bleibt bei 230° ein dunkelgefärbter Rückstand in dem Destillationsgefäfs, der beim Erkalten erstarrt und durch Krystallisiren aus Alkohol in Di- und Tribrommesitylen zerlegt werden kann. In gröfserer Menge erhält man es bei der Einwirkung von 2 Mol. Brom auf das Mesitylen. Gleichzeitig entsteht aber eine nicht unbeträchtliche Menge von Tribrommesitylen. Man löst in vielem Alkohol und läfst erkalten. Das Tribrommesitylen scheidet sich fast vollständig aus,

während die Dibromverbindung gelöst bleibt. Durch Verdunsten der Mutterlauge und mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol, wobei man immer die zuerst ausgeschiedenen Portionen beseitigt, wird die Verbindung leicht rein erhalten. Sie krystallisirt in zolllangen, völlig farblosen Nadeln, die bei 60° schmelzen und bei 285° ohne Zersetzung destilliren.

0,1857 Grm. gaben 0,2522 AgBr = 0,10732 Br.

	Berechnet		Gefunden
C_9	108	38,85	—
H_{10}	10	3,60	—
Br_2	160	57,55	57,78
	278	100,00.	

III. *Tribrommesitylen*, $C_9H_9Br_3$. — Diese Verbindung ist schon von Cahours und von Hofmann dargestellt. Sie entsteht immer, wenn überschüssiges Brom in der Kälte auf das Mesitylen einwirkt. Das Tribrommesitylen ist in kaltem Alkohol fast unlöslich, in heifsem sehr schwer löslich. Es krystallisirt daraus in kleinen farblosen Nadeln. Ein besseres Lösungsmittel als Alkohol ist das Benzol. Beim freiwilligen Verdunsten dieser Lösung scheidet sich das Tribrommesitylen in kleinen, aber gut ausgebildeten, durchsichtigen monoklinen Prismen ab. Es schmilzt bei 224°.

Göttingen, den 20. Dec. 1867.

Notiz über das Pseudocumol und einige Derivate desselben;

von *Rudolph Fittig.*

Das Tribrommesitylen und das Trinitromesitylen zeigen im Schmelzpunkt und den anderen physikalischen Eigenschaften vollständige Uebereinstimmung mit den gleich zu-

sammengesetzten Derivaten des Pseudocumols. Da nun die beiden Kohlenwasserstoffe selbst aufserordentlich ähnlich constituirt sind, indem beide Methylatome und den Rest C_6H_3 enthalten, so ist es möglich, wenngleich nicht wahrscheinlich, dafs bei der Ersetzung aller drei Wasserstoffatome durch Br oder NO_2 identische Verbindungen entstehen können. Es schien mir von Interesse und von grofser Wichtigkeit für die Kenntnifs dieser feineren Isomerieverhältnisse zu sein, durch eine genaue Vergleichung der übrigen Substitutionsproducte beider Kohlenwasserstoffe und namentlich der von den Trinitroverbindungen derivirenden Basen festzustellen, ob hier wirkliche Identität stattfinde, oder wie sich die Unterschiede der gleich zusammengesetzten Derivate documentiren würden. Auf meine Veranlassung hat Herr C. Schaeffer diese Untersuchung begonnen, aber leider mufste dieselbe bald wieder unterbrochen werden, da es uns unmöglich war, reines Pseudocumol aus Steinkohlentheer zu erhalten. Wir bezeichnen[1] mit dem Namen Pseudocumol denjenigen Kohlenwasserstoff, der mit Brom die sehr characteristische krystallinische Monobromverbindung liefert, und wir haben uns überzeugt, dafs dieser in allen zu unserer Disposition gelangten Sorten von Steinkohlentheerölen, die bei 160 bis 170° siedeten, nur in sehr geringer Menge vorkommt. Das, was manche chemische Fabriken in ihren Preiscouranten als Cnmol aus Steinkohlentheeröl aufführen, enthält bisweilen gar kein und, soweit unsere Versuche reichen, nie über 10 pC. Pseudocumol.

Es ist sehr leicht, aus diesen Producten einen bei 165 bis 167° ganz constant siedenden Theil abzuscheiden. Wir haben mehrere Pfunde unter Händen gehabt, die ganz zwischen diesen Graden übergingen. Allein dieses Destillat war ein Gemenge verschiedener Kohlenwasserstoffe, von denen das Pseudocumol nur einen aufserordentlich geringen

Bruchtheil ausmachte. Versucht man, aus diesem Destillat das Monobrompseudocumol darzustellen, mit Berücksichtigung der früher angegebenen Vorsichtsmafsregel, um die Bildung höherer Substitutionsproducte zu vermeiden *), so erhält man eine, oder wahrscheinlicher ein Gemenge von Bromverbindungen, die nahezu denselben Siedepunkt, wie das Monobrompseudocumol besitzen, bei gewöhnlicher Temperatur flüssig sind, unter 0° vollständig krystallinisch erstarren, aber aus der Kältemischung herausgenommen augenblicklich wieder schmelzen. Ich halte es für wichtig, diese Beobachtungen hier mitzutheilen, weil man durch die Angaben von Beilstein zu dem Glauben geführt werden könnte, dafs der bei 165 bis 167° siedende Theil des Steinkohlentheers aus Pseudocumol bestehe, welches nur mit einem Kohlenwasserstoff (Terpen) verunreinigt sei, der sich nicht mit Schwefelsäure verbindet, und dafs man demnach durch Destillation der Sulfosäure reines Pseudocumol erhalte. Das ist aber nicht der Fall. Unser oben erwähntes Destillat verband sich z. B. ganz mit rauchender Schwefelsäure. Ich glaube nach diesen Erfahrungen, dafs man alle Angaben über Derivate des Pseudocumols, wenn letzteres nur durch fractionirte Destillation dargestellt ist, einstweilen nur mit grofser Vorsicht aufnehmen darf; ich bin der Ueberzeugung, dafs es auf diese Weise ganz unmöglich ist, den Kohlenwasserstoff, der die krystallisirte Monobromverbindung liefert, auch nur in annähernd reinem Zustande darzustellen, dafs man vielmehr nur dann sicher sein kann, wirkliche Derivate dieses Kohlenwasserstoffs zu erhalten, wenn man ihn entweder durch Synthese oder durch umgekehrte Substitution aus der reinen Monobromverbindung dargestellt hat. Unter diesen Umständen werde ich, was ich früher für unnöthig hielt, den auf

*) Diese Annalen CXXXIX, 187.

erstere Weise dargestellten Kohlenwasserstoff in der nächsten Zeit genauer untersuchen. Einstweilen will ich nur zwei Derivate kurz beschreiben, die sicher Substitutionsproducte des Pseudocumols sind und welche wesentliche Verschiedenheiten von den entsprechenden Mesitylenverbindungen zeigen.

Dinitrobrompseudocumol, $C_9H_9(NO_2)_2Br$. — Das reine krystallisirte Monobrompseudocumol wird von rauchender Salpetersäure in der Kälte fast augenblicklich gelöst und nach ganz kurzer Zeit scheidet sich die entstandene Dinitroverbindung ab. Die Masse wurde in Wasser gegossen, der Niederschlag ausgewaschen und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt.

0,208 Grm. gaben 0,135 AgBr = 0,05745 Br.

	Berechnet		Gefunden
$C_9H_9(NO_2)_2$	209	72,32	—
Br	80	27,68	27,62
	289	100,00.	

Das Dinitrobrompseudocumol ist in kaltem Alkohol fast ganz unlöslich und auch in siedendem aufserordentlich schwer löslich. Es scheidet sich beim Erkalten dieser Lösung selten in einzelnen gröfseren, nadelförmigen Krystallen, meistens als ein farbloses krystallinisches Pulver ab. Es schmilzt bei 214 bis 215°.

Dibrompseudocumol, $C_9H_{10}Br_2$. — Bringt man die reine Monobromverbindung unter guter Abkühlung allmälig mit einem Molecul Brom zusammen, so entsteht eine halbflüssige Masse, die nach dem Waschen mit Natronlauge und Wasser in heifsem Alkohol gelöst wurde. Beim Erkalten schied sich zuerst eine ziemlich bedeutende Menge der früher *) beschriebenen Tribromverbindung ab. Die Mutterlauge hiervon liefert beim Verdunsten eine farblose, bei gewöhnlicher

*) Diese Annalen CXLV, 137 ff.

Temperatur flüssige Verbindung, welche wir bis jetzt nicht analysirt haben, die aber wohl unzweifelhaft Dibrompseudocumol ist. Es steht dieses im Einklang mit den früheren Beobachtungen bei der Darstellung des Monobrompseudocumols *), die mich schon damals zu der Vermuthung führten, dafs die Dibromverbindung flüssig sei.

Göttingen, den 21. Dec. 1867.

Ueber das Xylol des Steinkohlentheers und das durch Synthese dargestellte Methyltoluol (Dimethylbenzol);

von *Rud. Fittig*, *W. Ahrens* und *L. Mattheides.*

Bei einer in Gemeinschaft mit Glinzer ausgeführten Untersuchung (diese Annalen CXXXVI, 303) hat der Eine von uns gefunden, dafs das durch Einführung von Methyl in das Toluol synthetisch dargestellte Methyltoluol fast in jeder Hinsicht die Eigenschaften und das Verhalten des Xylols zeigt. Dadurch schien die im Voraus gehegte Vermuthung, dafs die beiden Kohlenwasserstoffe identisch seien, bestätigt zu werden. Aber in jener früheren Abhandlung wurde schon darauf aufmerksam gemacht, dafs bei den Nitroverbindungen des Methyltoluols sich kleine Verschiedenheiten von den gleich zusammengesetzten Derivaten des Xylols zeigten. Ueber die letzteren liegen aber aufser der Arbeit von Bussenius und Eisenstuck **), die augenscheinlich keine absolut reinen Verbindungen unter Händen gehabt haben,

---

*) Diese Annalen CXXXIX, 182.

**) Daselbst CXIII, 165.

nur einige sehr kurze Angaben von Beilstein und Luhmann *) vor. Wir hielten diese nicht für genügend, um danach die Verschiedenheit der beiden Kohlenwasserstoffe als bewiesen betrachten zu können, und haben deshalb das Methyltoluol in gröfserer Quantität dargestellt und die Derivate desselben mit den gleichzeitig auf dieselbe Weise aus reinem Xylol bereiteten einer vergleichenden Untersuchung unterworfen.

Die Darstellung des Methyltoluols gelingt bei Anwendung von reinem Bromtoluol und reinem Jodmethyl, unter Beobachtung aller der früher **) angegebenen Vorsichtsmafsregeln, ausgezeichnet. Man erhält nahezu die theoretische Ausbeute und es wird nur eine sehr geringe Menge von Toluol regenerirt. — In Betreff des Siedepunktes und der übrigen physikalischen Eigenschaften fanden wir alle früheren Angaben bestätigt.

I. *Dinitroxylol*, $C_8H_8(NO_2)_2$.

Kalte rauchende Salpetersäure verwandelt das Xylol in ein Gemisch von Mono- und Dinitroxylol, die sich leicht durch Auflösen in siedendem Alkohol trennen lassen. Beim Erkalten krystallisirt das Dinitroxylol gröfstentheils aus, während die gröfste Menge des Mononitroxylols gelöst bleibt. — Erwärmt man die Lösung des Xylols in rauchender Salpetersäure einige Zeit gelinde, so erhält man fast ausschliefslich Dinitroxylol, welches sich durch Umkrystallisiren aus Alkohol leicht reinigen läfst. Wir haben diese Verbindung aus Xylol von verschiedenem Ursprunge dargestellt, nämlich 1) aus dem nur durch fractionirte Destillation des gereinigten Steinkohlentheeröls abgeschiedenen Xylol, 2) aus Xylol, welches

---

*) Diese Annalen CXXXIII, 45 und CXLIV, 274.

**) Daselbst CXLIV, 277.

durch Destillation der Xylolschwefelsäure erhalten war, und 3) aus Xylol, welches sich bei der Darstellung des Methyl- und Aethylxylols aus dem Bromxylol regenerirt hatte. In allen drei Fällen bildete sich jedesmal nur eine Dinitroverbindung, welche dieselben Eigenschaften besafs. Das Dinitroxylol krystallisirt aus Alkohol in grofsen farblosen, in der Regel plattgedrückten Nadeln, die in heifsem Alkohol leicht, in kaltem weniger löslich sind und bei 93° schmelzen.

II. *Dinitromethyltoluol.*

Das Methyltoluol verhält sich dem Anschein nach gegen rauchende Salpetersäure genau so, wie das Xylol. Es wird schon in der Kälte theilweise, bei gelindem Erwärmen rasch und vollständig in Dinitroverbindung verwandelt; aber das mit Wasser gewaschene Product besteht, wie schon früher erwähnt wurde und wie wir jetzt bestätigt gefunden haben, aus einem Gemenge von zwei verschiedenen isomeren Verbindungen, die sich durch sehr oft wiederholte fractionirte Krystallisation aus Alkohol von einander trennen lassen. — Die schwerer lösliche Verbindung, welche wir als *α-Dinitromethyltoluol* bezeichnen wollen, krystallisirt in zolllangen, sehr dünnen und leicht zerbrechlichen, vollständig farblosen Nadeln, die in der Regel sich durch die ganze Flüssigkeit, in der sie sich bilden, hindurchziehen. Sie schmelzen bei 123°,5 und besitzen ungefähr die Löslichkeitsverhältnisse des Dinitroxylols.

Das in Alkohol leichter lösliche *β-Dinitromethyltoluol* unterscheidet sich schon im Aeufseren sehr wesentlich von der vorigen Verbindung und dem Dinitroxylol. Es krystallisirt, wenn es vollständig rein ist, in ziemlich grofsen, farblosen und durchsichtigen, sehr schön ausgebildeten monoklinen Krystallen, die bei oberflächlicher Betrachtung wie Kalkspathrhomboëder aussehen. Sie sind in heifsem Alkohol

sehr leicht, aber auch in kaltem ziemlich leicht löslich. Ihr Schmelzpunkt stimmt mit dem des Dinitroxylols, 93°, genau überein. — Die beiden isomeren Verbindungen bilden sich fast immer nahezu in gleicher Menge.

III. *Einwirkung reducirender Substanzen auf das Dinitroxylol.*

1. *Nitroamidoxylol*, $C_8H_8(NO_2)NH_2$. — Reines Dinitroxylol wurde in Alkohol gelöst, die Lösung mit concentrirtem wässerigem Ammoniak versetzt und darauf durch dieselbe unter gelindem Erwärmen längere Zeit Schwefelwasserstoff geleitet. Die Lösung färbte sich intensiv roth und gab beim Verdunsten auf dem Wasserbade einen Rückstand, aus welchem mit salzsäurehaltigem Wasser die Base ausgezogen wurde. Aus dieser Lösung schied sie sich auf Zusatz von Ammoniak als ein gelber voluminöser Niederschlag wieder aus. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol war sie rein.

0,259 Grm. gaben 0,550 CO_2 = 0,150 C und 0,144 H_2O = 0,016 H.

	Berechnet		Gefunden
C_8	96	57,83	57,91
H_{10}	10	6,02	6,13
N_2	28	16,87	—
O_2	32	19,28	—
	166	100,00.	

In Betreff der Eigenschaften dieser Base stimmen unsere Beobachtungen nicht vollständig mit den Angaben von Luhmann *) überein. Das Nitroamidoxylol krystallisirt aus heifsem Wasser und heifsem Alkohol beim Erkalten in orangerothen Nadeln, beim freiwilligen Verdunsten der alkoholischen Lösung in intensiv rothen compacten, gut ausgebildeten Krystallen, die, wie es scheint, dem monoklinen System ange-

*) Diese Annalen CXLIV, 275.

hören. Es ist in kaltem Wasser kaum, in heifsem schwer löslich, aber keineswegs unlöslich; in Alkohol, namentlich in siedendem, löst es sich leicht. Es schmilzt bei 123°.

Salzsaures Nitroamidoxylol, $C_8H_8(NO_2)NH_2$, HCl, krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten der wässerigen Lösung in kleinen, schwach gelb gefärbten Nadeln. Aus Alkohol erhält man gröfsere, aber ebenfalls nadelförmige Krystalle. Das Salz ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und wird aus seiner wässerigen Lösung durch Zusatz von concentrirter Salzsäure nicht gefällt.

0,1104 Grm. des über Schwefelsäure getrockneten Salzes gaben 0,0769 AgCl, entsprechend 0,01957 HCl.

	Berechnet		Gefunden
$C_8H_8(NO_2)NH_2$	166	81,98	—
HCl	36,5	18,02	17,73
	202,5	100,00.	

Schwefelsaures Nitroamidoxylol, $2(C_8H_8[NO_2]NH_2)H_2SO_4$. — Zu der siedenden alkoholischen Lösung der Base wurde verdünnte Schwefelsäure gesetzt und das beim Erkalten sich abscheidende Salz aus Alkohol umkrystallisirt. Feine garbenartig gruppirte Nadeln, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind.

0,1616 Grm. des über Schwefelsäure getrockneten Salzes gaben 0,0881 $BaSO_4$, entsprechend 0,03705 H_2SO_4.

	Berechnet		Gefunden
$2(C_8H_8[NO_2]NH_2)$	332	77,21	—
H_2SO_4	98	22,79	22,92
	430	100,00.	

Oxalsaures Nitroamidoxylol, $2(C_8H_8[NO_2]NH_2)H_2C_2O_4$, wurde auf dieselbe Weise wie das schwefelsaure Salz dargestellt. Es krystallisirt aus der alkoholischen Lösung in farblosen, büschelförmig vereinigten Nadeln, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind.

0,1574 Grm. gaben 0,2948 CO_2 = 0,0804 C und 0,0731 H_2O = 0,00812 H.

	Berechnet		Gefunden
C_{18}	216	51,18	51,08
H_{22}	22	5,21	5,16
N_4	56	13,27	—
O_8	128	30,34	—
		100,00.	

2. *Diamidoxylol*, $C_8H_8(NH_2)_2$. — Dinitroxylol wurde mit Zinn und concentrirter Salzsäure gekocht, bis es sich vollständig gelöst hatte, dann die meiste Salzsäure durch Verdunsten entfernt und nach dem Verdünnen mit Wasser das Zinn mit Schwefelwasserstoff entfernt. Das Filtrat, welches sich beim Verdunsten an der Luft stark bräunt, wurde unter beständigem Einleiten von Schwefelwasserstoff rasch auf ein kleines Volumen verdampft, und das beim Erkalten sich abscheidende salzsaure Salz durch Umkrystallisiren gereinigt. Aus der concentrirten Lösung dieses Salzes schied sich auf Zusatz von Ammoniak die freie Base als krystallinischer Niederschlag ab. Sie wurde durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt.

0,1863 Grm. gaben 0,485 CO_2 = 0,13227 C und 0,1466 H_2O = 0,01629 H.

	Berechnet		Gefunden
C_8	96	70,59	70,99
H_{12}	12	8,82	8,68
N_2	28	20,59	—
	136	100,00.	

Das Diamidoxylol krystallisirt aus Wasser in feinen farblosen Nadeln, die sich am Lichte rasch färben. Es ist in heifsem Wasser und in Alkohol leicht, in kaltem Wasser weniger löslich. Es schmilzt bei 152°.

Salzsaures Diamidoxylol, $C_8H_8(NH_2)_2$, 2HCl, ist in Wasser leicht löslich und läfst sich aus dieser Lösung am Leichtesten durch Zusatz von concentrirter Salzsäure abscheiden. Ver-

setzt man die heiſse wässerige Lösung mit concentrirter Salzsäure, so krystallisirt das Salz beim Erkalten in farblosen durchsichtigen monoklinen Prismen, die sich am Lichte aber rasch färben.

0,2630 Grm. des über Schwefelsäure getrockneten Salzes gaben 0,3572 AgCl, entsprechend 0,09086 HCl.

	Berechnet		Gefunden
$C_8H_{12}N_2$	136	65,08	—
2 HCl	73	34,92	34,55
	209	100,00.	

Salzsaures Diamidoxylol-Zinnchlorür, $C_8H_{12}N_2$, 2 HCl + $SnCl_2$. — Bei der Darstellung des vorigen Salzes erhielten wir einmal, als noch nicht alles Zinn entfernt war, dieses Salz in gut ausgebildeten monoklinen Prismen. Es wird von Schwefelwasserstoff nur auſserordentlich langsam zersetzt und deshalb ist es so schwierig, aus der ersten bei der Bereitung der Base erhaltenen salzsauren Lösung alles Zinn zu entfernen.

Aus der wässerigen, mit Salpetersäure versetzten Lösung dieses Salzes scheidet sich auf Zusatz von salpetersaurem Silber neben Chlorsilber metallisches Silber ab.

0,1561 Grm. gaben mit kohlensaurem Natrium eingedampft und schwach geglüht beim nachherigen Fällen mit Silberlösung 0,2263 AgCl = 0,05598 Cl.

	Berechnet		Gefunden
$(C_8H_{12}N_2)H_2$	138	34,67	—
Cl_4	142	35,68	35,87
Sn	118	29,65	—
	398	100,00.	

Schwefelsaures Diamidoxylol, $C_8H_{12}N_2$, H_2SO_4, ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol schwer löslich. Man erhält es als ein farbloses krystallinisches Pulver, wenn man zu der alkoholischen Lösung der freien Base verdünnte Schwefelsäure setzt, oder wenn man die Lösung der Base in verdünnter Schwefelsäure mit Alkohol ausfällt.

0,140 Grm. gaben 0,1376 $BaSO_4$, entsprechend 0,05787 H_2SO_4.

	Berechnet		Gefunden
$C_8H_{12}N_2$	136	58,12	—
H_2SO_4	98	41,88	41,34
	234	100,00.	

IV. *Einwirkung reducirender Substanzen auf Dinitromethyltoluol.*

α Nitroamidomethyltoluol, $C_8H_8(NO_2)NH_2$, wurde aus dem α Dinitromethyltoluol genau auf dieselbe Weise wie das Nitroamidoxylol dargestellt. Aus der Lösung in salzsäurehaltigem Wasser schied es sich auf Zusatz von Ammoniak in hellgelben Flocken ab, die aus Alkohol umkrystallisirt wurden.

0,149 Grm. gaben 0,3139 CO_2 = 0,08561 C und 0,0802 H_2O = 0,00891 H.

	Berechnet		Gefunden
C_8	96	57,83	57,45
H_{10}	10	6,02	5,98
N_2	28	16,87	—
O_2	32	19,28	—
	166	100,00.	

Das α Nitroamidomethyltoluol krystallisirt aus Alkohol in langen goldgelben glänzenden Nadeln, die bei 96° schmelzen und beim vorsichtigen Erhitzen ohne Zersetzung in feinen Nadeln sublimiren. Es ist in Wasser schwer, in Alkohol, namentlich in siedendem, leicht löslich.

Salzsaures α Nitroamidomethyltoluol krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten seiner Lösung in langen, schwach gelb gefärbten Nadeln. Es ist in Wasser leicht löslich und wird aus dieser Lösung durch concentrirte Salzsäure nicht gefällt.

0,080 Grm. gaben 0,0575 AgCl, entsprechend 0,01462 HCl.

	Berechnet		Gefunden
$C_8H_8(NO_2)NH_2$	166	81,98	—
HCl	36,5	18,02	18,27
	202,5	100,00.	

Aus dem β Dinitroamidomethyltoluol konnten wir bei mehrmals wiederholten Versuchen keine gut characterisirte krystallinische Base erhalten. Wie es scheint geht dasselbe schon beim Behandeln mit Schwefelwasserstoff in die Diamidoverbindung über, deren Reindarstellung uns indefs nicht gelang.

V. *Trinitroxylol*, $C_8H_7(NO_2)_3$.

Diese Verbindung ist sehr characteristisch für das Xylol. Sie bildet sich beim Behandeln des Xylols mit einem Gemisch von concentrirter Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure schon in der Kälte nach längerem Stehen. Rasch und vollständig wird der Kohlenwasserstoff bei gelindem Erwärmen mit dem Säuregemisch darin übergeführt. Das Trinitroxylol ist in kaltem Alkohol fast unlöslich, in siedendem sehr schwer löslich. Es krystallisirt daraus in dünnen farblosen Nadeln, die zuweilen plattgedrückt sind und wie Blättchen erscheinen. Der Schmelzpunkt wurde in Uebereinstimmung mit der Angabe von Luhmann bei 176 bis 177° gefunden.

VI. *Trinitromethyltoluol*, $C_8H_7(NO_2)_3$.

Das Methyltoluol geht eben so leicht, ja fast noch leichter als das Xylol in die Trinitroverbindung über. Wir haben diese in gröfserer Menge dargestellt und in Betreff der Eigenschaften alle unsere früheren Angaben bestätigt gefunden. Sie ist ganz verschieden vom Trinitroxylol, ist in heifsem Alkohol viel leichter löslich und krystallisirt daraus in gröfseren, vollständig farblosen Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 137°, also 40° niedriger, als der des Trinitroxylols, liegt. Der

Schmelzpunkt ändert sich bei noch so häufigem Umkrystallisiren nicht im Geringsten; ein Beweis, dafs die Verbindung rein ist und dafs das Methyltoluol, trotzdem dafs es zwei isomere Dinitroverbindungen giebt, doch nur eine Trinitroverbindung liefert.

VII. *Einwirkung reducirender Substanzen auf das Trinitroxylol und Trinitromethyltoluol.*

Das Trinitroxylol geht beim Behandeln seiner erwärmten, mit Ammoniak versetzten alkoholischen Lösung mit Schwefelwasserstoff sehr leicht in *Dinitroamido*- und *Nitrodiamidoxylol* über, von denen namentlich die letztere Base sehr characteristisch ist. Sie bildet sich so aufserordentlich leicht und läfst sich so leicht rein darstellen, dafs selbst Spuren von Trinitroxylol genügen, um sie in ausgezeichneten rothen glänzenden Nadeln zu erhalten. Beide Basen sind zuerst von Bussenius und Eisenstuck dargestellt *) und als „gelbe Base“ und „Nitropetroldiamin“ beschrieben. Die Angaben von Bussenius und Eisenstuck über die Eigenschaften dieser Verbindungen sind im Wesentlichen richtig. Auf einige Punkte, wo unsere Beobachtungen von den ihrigen abweichen, werden wir bei einer späteren Gelegenheit zurückkommen.

Das Trinitromethyltoluol verhält sich ganz anders, als das Trinitroxylol. Es wird ebenfalls leicht reducirt und in basische Körper übergeführt, aber diese sind aufserordentlich unbeständig, und es war uns nicht möglich, dieselben in reinem Zustande zu erhalten, obgleich wir mit einer ziemlich grofsen Quantität von Trinitroverbindung arbeiteten und den Versuch viermal wiederholten. Wir erhielten nur basische Verbindungen, die sich entweder gleich harzartig

*) Diese Annalen CXIII, 159.

abschieden, oder beim Versuch, sie zu reinigen, Zersetzung erlitten.

VIII. *Dibromxylol*, $C_8H_8Br_2$.

Es entsteht sehr leicht, wenn man Xylol mit überschüssigem Brom unter guter Abkühlung zusammenbringt und das Gemisch etwa 24 Stunden stehen läfst. Beim nachherigen Wegnehmen des Broms mit Natronlauge bleibt in der Regel ein Oel zurück, welches aber nach einiger Zeit und besonders bei anhaltendem Schütteln mit Wasser erstarrt. Durch Abpressen und wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol wird die Verbindung gereinigt.

I. 0,4585 Grm. gaben 0,6078 CO_2 = 0,16563 C und 0,1265 H_2O = 0,01405 H.

II. 0,4915 Grm. gaben 0,7032 AgBr = 0,29923 Br.

	Berechnet		Gefunden
C_8	96	36,37	36,52
H_8	8	3,03	3,09
Br_2	160	60,60	60,87
	264	100,00.	

Das Dibromxylol krystallisirt aus Alkohol in vollständig farblosen, perlmutterglänzenden Blättern, die auch in trockenem Zustande ihren starken Glanz beibehalten. Es schmilzt bei 69° und siedet ohne Zersetzung bei 255 bis 256°. In siedendem Alkohol ist es leicht löslich, in kaltem weniger.

Beim Kochen mit alkoholischem Kali giebt das Dibromxylol kein Brom ab. Die beiden Bromatome sind demnach in den Benzolrest eingetreten und die Constitution der Verbindung ist $C_6H_2Br_2\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right.$.

Die Resultate, welche **Riche** und **Bérard** *) erhielten, als sie Brom auf Xylol einwirken liefsen, weichen vollständig

*) Diese Annalen CXXXIII, 53.

von den unserigen ab. Bedenkt man, mit welcher Leichtigkeit sich das schön krystallisirende und ganz ohne Zersetzung flüchtige Dibromxylol bildet, so ist es ganz unbegreiflich, dafs Riche und Bérard nur flüssige Producte erhielten, die sich bei der Destillation zersetzten. Das Xylol, welches von diesen Chemikern benutzt wurde, mufs in hohem Grade unrein gewesen sein. Riche und Bérard geben ferner an, dafs sie bei der Einwirkung von Salpetersäure auf ihre flüssigen Producte beträchtliche Mengen einer krystallinischen Verbindung $C_8H_6(NO_2)Br_3$ erhalten haben. Die Richtigkeit dieser Angabe müssen wir ebenfalls in Zweifel ziehen, denn eine solche Verbindung kann nur entstehen, wenn sich vorher ein Tribromxylol bildete. Nach unseren Versuchen geht aber die Einwirkung des Broms auf das Xylol bei gewöhnlicher Temperatur nach mehreren Tagen nicht weiter, als bis zur Bildung von Dibromxylol, und Riche und Bérard geben ausdrücklich an, dafs sie das Xylol mit Brom nur 3 bis 4 Tage haben stehen lassen.

IX. *Dibrommethyltoluol*, $C_8H_8Br_2$.

Der Versuch wurde genau so wie beim Xylol ausgeführt. Methyltoluol wurde mit überschüssigem Brom unter guter Abkühlung gemischt und das Gemisch von einem Tage bis zum andern stehen gelassen. Als darauf das überschüssige Brom durch Schütteln mit Natronlauge entfernt wurde, erstarrte die ganze Masse schon. Die Reinigung der Verbindung geschah auf dieselbe Weise, wie beim Dibromxylol.

0,210 Grm. gaben 0,3003 AgBr = 0,1277 Br.

	Gefunden		Berechnet
C_8H_8	104	39,40	—
Br_2	160	60,60	60,81
	264	100,00.	

Das Dibrommethyltoluol gleicht im Aeufseren so vollständig dem Dibromxylol, dafs, wenn man beide Verbindungen neben einander hält, eine Verschiedenheit absolut nicht wahrzunehmen ist. Der Schmelzpunkt desselben liegt aber bei 72 bis 73°, also 3° höher, als der des Dibromxylols. Dieser Unterschied ist aufserordentlich gering, und man würde gar kein Gewicht darauf legen können, wenn die Bestimmungen von verschiedenen Beobachtern und mit verschiedenen Thermometern ausgeführt worden wären. Wir haben aber beide Verbindungen in sehr dünnen Capillarröhren neben einander in gleicher Höhe an die Thermometerkugel befestigt, und darauf das Sandbad, auf welchem das Wasserbad stand, so gelinde erwärmt, dafs fast 10 Minuten vergingen, bevor das Thermometer von 68 auf 73° gestiegen war. So liefs sich der Unterschied sehr deutlich wahrnehmen. Das Dibromxylol begann bei 69° zu schmelzen, bei 69°,5 war es vollständig flüssig, während das Dibrommethyltoluol noch lange Zeit ganz unverändert blieb; erst bei 72° zeigten sich bei diesem die ersten Spuren von Schmelzung und bei 73° war es vollkommen flüssig. Der Versuch wurde von Jedem von uns Dreien unabhängig von einander ausgeführt und Jeder beobachtete genau dasselbe. Wir haben darauf den Versuch mit denselben Proben und mit Proben von verschiedenen Krystallisationen wiederholt und immer den gleichen Unterschied wahrgenommen. Ob dieser Unterschied aber genügt, um die Verschiedenheit beider Bromverbindungen als bewiesen zu betrachten, das wagen wir nicht zu bejahen. Wir glauben, dafs wir auf die Reinigung der Verbindungen jede nur mögliche Sorgfalt verwendet haben, aber da der Unterschied so sehr gering ist und wir irgend welche andere Verschiedenheit nicht wahrnehmen konnten, so ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dafs die Schmelzpunktsdifferenz

doch durch irgend einen von uns nicht genügend beachteten Umstand veranlafst ist.

X. *Nitrodibromxylol*, $C_8H_7(NO_2)Br_2$.

Rauchende Salpetersäure wirkt in der Kälte nicht auf das Dibromxylol ein; beim Erwärmen schmilzt letzteres und löst sich allmälig in der Säure auf. Die klare Flüssigkeit wurde in Wasser gegossen und der sich abscheidende Krystallbrei nach dem Auswaschen in Alkohol gelöst. Beim Erkalten schieden sich undeutlich krystallinische Massen ab, die, wie uns weitere Untersuchungen zeigten, hauptsächlich aus Mononitrodibromxylol bestanden, welches aber mit einer geringen Menge einer anderen schwerer löslichen Verbindung, wahrscheinlich Dinitrodibromxylol, verunreinigt war. Erst nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol, wobei immer die zuerst sich abscheidenden Portionen beseitigt wurden, erhielten wir die Mononitroverbindung in reinem Zustande.

I. 0,2075 Grm. gaben 0,2335 CO_2 = 0,06368 C und 0,044 H_2O = 0,00489 H.

II. 0,220 Grm. gaben 0,2695 AgBr = 0,1146 Br.

	Berechnet		Gefunden
C_8	96	31,07	30,74
H_7	7	2,26	2,35
Br_2	160	51,78	52,09
N	14	4,53	—
O_2	32	10,36	—
	309	100,00.	

Das Nitrodibromxylol krystallisirt in reinem Zustande aus Alkohol in langen farblosen Nadeln, die bei 108° schmelzen. Es löst sich leicht in heifsem, weniger in kaltem Alkohol.

XI. *Nitrodibrommethyltoluol*, $C_8H_7(NO_2)Br_2$.

Das Dibrommethyltoluol verhält sich gegen rauchende Salpetersäure ganz genau so wie das Dibromxylol. Beim

Reinigen des erhaltenen Products zeigten sich ebenfalls dieselben Erscheinungen und die gereinigte Verbindung besafs dieselben Eigenschaften, wie das Nitrodibromxylol; nur im Schmelzpunkte zeigte sich auch hier eine ähnliche kleine Differenz, wie bei den Bromverbindungen. Das Nitrodibrommethyltoluol begann erst bei 111° zu schmelzen und war bei 112° vollständig flüssig. Die Bestimmungen wurden neben einander auf dieselbe Weise wie bei den Bromverbindungen gemacht. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol änderte sich bei beiden Verbindungen der Schmelzpunkt nicht mehr; aber wir können auf die Differenz hier viel weniger Gewicht legen, als bei den Bromverbindungen, da beide Substanzen durch wiederholtes Umkrystallisiren von einer anderen, schwerer löslichen und erst über 200° schmelzenden Verbindung getrennt werden mufsten und deshalb die Möglichkeit einer geringen Verunreinigung viel näher liegt.

XII. *Oxydationsproducte des Xylols und des Methyltoluols.*

Nach den Versuchen von Beilstein und dessen Schülern wird das Xylol beim Behandeln mit verdünnter Salpetersäure in Toluylsäure, bei der Oxydation mit Chromsäure aber in Terephtalsäure übergeführt. Der Eine von uns hat in Gemeinschaft mit Glinzer schon früher gefunden, dafs das Methyltoluol durch Chromsäure ebenfalls zu Terephtalsäure oxydirt wird. Die so erhaltene Säure hatte genau dieselben Eigenschaften, wie die aus dem Xylol oder Cymol bereitete. Aber die Terephtalsäure, welche nicht schmilzt und nicht krystallisirt, besitzt überhaupt so wenig characteristische Eigenschaften, dafs eine geringe Verschiedenheit von derselben kaum wahrnehmbar sein wird. Viel besser characterisirt ist die Toluylsäure. Wir haben deshalb, in der Erwartung, bei den Oxydationsproducten ähnliche Verschiedenheiten, wie bei den Substitutionsproducten, anzutreffen, das Methyltoluol auch

mit verdünnter Salpetersäure oxydirt. Die erhaltene Säure wurde mit den Wässerdämpfen abdestillirt, das Destillat schwach alkalisch gemacht, auf ein kleines Volumen verdunstet und mit Salzsäure versetzt. Die dadurch abgeschiedene Säure wurde, um jede Spur von etwa noch vorhandener Nitrosäure zu entfernen, noch längere Zeit mit Zinn und Salzsäure erhitzt und dann erst aus Wasser und darauf aus Alkohol krystallisirt. Wir haben diese Säure mit der aus Xylol bereiteten Toluylsäure verglichen, aber es war uns nicht möglich, irgend eine Verschiedenheit wahrzunehmen. Im Schmelzpunkt und Aussehen der aus Wasser und Alkohol erhaltenen Krystalle fand vollständige Uebereinstimmung statt. Zur Darstellung und exacten Vergleichung der Salze reichte die Quantität unserer Säure leider nicht aus.

Fassen wir jetzt die Ergebnisse dieser vergleichenden Untersuchung zusammen, so kann es keinem Zweifel unterliegen, dafs das synthetische Dimethylbenzol etwas verschieden von dem Xylol ist. Diese Verschiedenheit tritt namentlich bei den Nitroverbindungen hervor, und bei den entsprechenden Trinitroverbindungen ist sie besonders deutlich ausgeprägt. Nach unserer Meinung liegt die Ursache dieser Verschiedenheit, wie der Eine von uns früher *) ausgesprochen hat, darin, dafs in dem synthetischen Kohlenwasserstoff das zweite Methylatom ein anderes Wasserstoffatom des Benzolrestes ersetzt, als im Xylol. Diese verschiedene Gruppirung hat auf die physikalischen Eigenschaften des Kohlenwasserstoffs selbst und seiner Oxydationsproducte keinen oder doch nur einen so geringen Einflufs, dafs die dadurch bewirkten Verschiedenheiten sich unserer Beobachtung entziehen; sie macht sich aber bemerkbar, sobald andere Körper substituirend in den Benzolrest eintreten. Es

*) Diese Annalen CXXXIX, 190.

läfst sich dieses erklären, wenn man annimmt, dafs durch die Stellung der beiden Methylatome den substituirenden Elementen oder Atomcomplexen ein bestimmter Platz, d. h. bestimmte Wasserstoffatome angewiesen werden. Dann kann der Fall eintreten, dafs bei verschiedener Stellung der Methylatome auch die substituirenden Körper verschiedene Wasserstoffatome ersetzen. Je gröfser aber die Verschiedenheit in der Lagerung der einzelnen Bestandtheile ist, um so deutlicher mufs diese durch die Eigenschaften der Verbindung sich bemerkbar machen. Unerklärt bleibt es dabei aber, weshalb bei einzelnen Substitutionsproducten, wie bei den Nitroverbindungen, der Unterschied ein so bedeutender ist, während er bei anderen, wie bei der Dibrom- und Nitrodibromverbindung, fast verschwindend klein wird. Isomerieen, wie die vorliegenden, sind aber überhaupt noch kaum bekannt, und wir gestehen gern, dafs wir der oben ausgesprochenen Ansicht keine grofse Bedeutung beilegen, sondern sie nur als einen sehr unvollkommenen Versuch betrachten, uns von den beobachteten Thatsachen Rechenschaft zu geben. In der nächsten Zeit werden wir ausführliche Mittheilungen über einen ähnlichen, aber noch merkwürdigeren und schwieriger zu erklärenden Isomeriefall machen.

Schliefslich wollen wir noch einige Abkömmlinge der Bromverbindungen des Xylols beschreiben, welche im Anschlufs an diese Untersuchung von dem Einen von uns (W. **Ahrens**) dargestellt worden sind.

1. *Nitrobromxylol*, $C_8H_8(NO_2)Br$. — Reines, bei 203 bis 204° constant siedendes Monobromxylol wurde unter Abkühlung mit rauchender Salpetersäure übergossen. Es fand Auflösung statt und als die klare Flüssigkeit in Wasser geschüttet wurde, schied sich ein schweres öliges Liquidum

ab, welches mit Wasser gewaschen und durch längeres Verweilen neben Schwefelsäure getrocknet wurde.

I. 0,518 Grm. gaben 0,788 CO_2 = 0,21491 C und 0,1655 H_2O = 0,01839 H.

II. 0,531 Grm. gaben 0,435 AgBr = 0,1851 Br.

	Berechnet		Gefunden
C_8	96	41,74	41,49
H_8	8	3,47	3,53
Br	80	34,78	34,85
N	14	6,09	—
O_2	32	13,92	—
	230	100,00.	

Das Nitrobromxylol ist eine schwach gelbe, am Lichte sich röthlich färbende Flüssigkeit, welche bei 260 bis 265° unter theilweiser Zersetzung siedet.

2. *Parabromtoluylsäure*, $C_8H_7BrO_2$. — Reines Monobromxylol wurde längere Zeit mit saurem chromsaurem Kalium und verdünnter Schwefelsäure (in dem aus früheren Arbeiten von Fittig bekannten Verhältnifs) in gelindem Sieden erhalten. Nach einigen Tagen schied sich die entstandene Säure als feste Kruste an den Wänden des Kolbens ab. Sie wurde abfiltrirt, durch Lösen in kohlensaurem Natrium, Wiederausfällen mit Salzsäure und Umkrystallisiren aus Alkohol vorläufig gereinigt, dann in ihr gut krystallisirendes Baryumsalz übergeführt, aus diesem wieder ausgefällt und schliefslich noch aus Alkohol umkrystallisirt.

I. 0,1255 Grm. gaben 0,2036 CO_2 = 0,05553 C und 0,0399 H_2O = 0,00443 H.

II. 0,325 Grm. gaben 0,2852 AgBr = 0,12136 Br.

	Berechnet		Gefunden
C_8	96	44,65	44,25
H_7	7	3,26	3,53
Br	80	37,21	37,34
O_2	32	14,88	—
	215	100,00.	

Die Parabromtoluylsäure scheidet sich beim Erkalten der heifs gesättigten alkoholischen Lösung als ein krystallinisches Pulver ab. Sie schmilzt bei 205 bis 206°, ist in Wasser, selbst in siedendem, und in kaltem Alkohol sehr wenig, in heifsem Alkohol ziemlich leicht löslich.

Parabromtoluylsaures Baryum, $2(C_8H_6BrO_2)Ba + 4H_2O$, wurde durch Kochen der Säure mit Wasser und kohlensaurem Baryum dargestellt. Es krystallisirt in langen farblosen Nadeln, die in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heifsem leichter löslich sind.

I. 0,5805 Grm. des längere Zeit über Schwefelsäure gestandenen Salzes gaben bei 130° 0,0655 Wasser ab.

II. 0,509 Grm. des bei 130° entwässerten Salzes gaben 0,2105 $BaSO_4$ = 0,1237 Ba.

Berechnet			Gefunden
$2(C_8H_6BrO_2)Ba$	565	88,70	—
$4H_2O$	72	11,30	11,28
	637	100,00.	
$2(C_8H_6BrO_2)$	428	75,75	—
Ba	137	24,25	24,31
	565	100,00.	

Parabromtoluylsaures Calcium, $2(C_8H_6BrO_2)Ca + 3H_2O$, wurde wie das vorige Salz dargestellt. Es krystallisirt in langen, baumförmig verästelten farblosen Nadeln und ist in Wasser leichter löslich als das Baryumsalz.

I. 0,5275 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bei 130° 0,0558 H_2O.

II. 0,471 Grm. des wasserfreien Salzes gaben mit oxalsaurem Ammonium gefällt nach dem Glühen 0,0575 CaO = 0,0411 Ca.

Berechnet			Gefunden
$2(C_8H_6BrO_2)Ca$	468	89,65	—
$3H_2O$	54	10,35	10,57
	522	100,00.	
$2(C_8H_6BrO_2)$	428	91,45	—
Ca	40	8,55	8,74
	468	100,00.	

Parabromtoluylsaures Silber, $C_8H_6BrO_2$, Ag, wurde durch Zusatz von salpetersaurem Silber zur Lösung des Calciumsalzes als ein flockiger, in Wasser unlöslicher, am Licht sich färbender Niederschlag erhalten.

0,363 Grm. gaben nach längerem Erhitzen mit Salzsäure, Abfiltriren und Auswaschen des Niederschlags mit Alkohol 0,1622 AgCl = 0,1220 Ag.

	Berechnet		Gefunden
$C_8H_6BrO_2$	214	66,46	—
Ag	108	33,54	33,60
	322	100,00.	

Parabromtoluylsäure-Aethyläther, $C_8H_6BrO_2$, C_2H_5. — Die Lösung der Säure in absolutem Alkohol wurde mit Salzsäuregas gesättigt und darauf einige Zeit in gelindem Sieden gehalten. Auf Wasserzusatz schied sich der Aether als ein etwas gefärbtes Oel ab, welches mit kohlensaurem Natrium und Wasser gewaschen, entwässert und durch Destillation gereinigt wurde.

0,3175 Grm. gaben 0,574 CO_2 = 0,15655 C und 0,1295 H_2O = 0,01439 H.

	Berechnet		Gefunden
C_{10}	120	49,38	49,31
H_{11}	11	4,53	4,53
Br	80	32,92	—
O_2	32	13,17	—
	243	100,00.	

Der Parabromtoluylsäure-Aether ist ein farbloses, angenehm riechendes Liquidum, welches in Wasser unlöslich, in Alkohol leicht löslich ist, bei 270 bis 275° ohne Zersetzung siedet und bei — 5° krystallinisch erstarrt.

3. *Nitroparabromtoluylsäure*, $C_8H_6(NO_2)BrO_2$. — Die Parabromtoluylsäure löst sich bei gelindem Erwärmen mit rauchender Salpetersäure leicht auf, und beim Vermischen dieser Lösung mit Wasser scheidet sich die neue Säure als

ein flockiger Niederschlag ab. Sie wurde mit Wasser gewaschen, dann in das Baryumsalz verwandelt, aus diesem mit Salzsäure wieder abgeschieden und aus Alkohol umkrystallisirt.

0,1295 Grm. gaben 0,1728 CO_2 = 0,04713 C und 0,030 H_2O = 0,00333 H.

	Berechnet		Gefunden
C_8	96	36,92	36,40
H_6	6	2,31	2,58
Br	80	30,77	—
N	14	5,38	—
O_4	64	24,62	—
	260	100,00.	

Die Nitroparabromtoluylsäure bildet kleine farblose Krystalle, die bei 175 bis 176° schmelzen. Sie ist in Wasser und namentlich auch in Alkohol leichter löslich als die Parabromtoluylsäure.

Nitroparabromtoluylsaures Baryum, $2(C_8H_5, NO_2, BrO_2)Ba + 3H_2O$, wurde durch Kochen der Säure mit Wasser und kohlensaurem Baryum dargestellt. Es ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt in schönen langen farblosen Nadeln.

I. 0,2125 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bei 130° 0,0156 H_2O.

II. 0,1935 Grm. des wasserfreien Salzes gaben 0,0697 $BaSO_4$ = 0,04126 Ba.

	Berechnet		Gefunden
$2(C_8H_5, NO_2, BrO_2)Ba$	655	92,38	—
$3H_2O$	54	7,62	7,45
	709	100,00.	
$2(C_8H_5, NO_2, BrO_2)$	518	79,08	—
Ba	137	20,92	21,32
	655	100,00.	

Nitroparabromtoluylsaures Calcium, $2(C_8H_5, NO_2, BrO_2)Ca + 3H_2O$, wurde wie das Baryumsalz dargestellt. Es scheidet

3*

sich aus der concentrirten wässerigen Lösung beim Erkalten in kleinen warzenförmigen Aggregaten aus.

I. 0,679 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bei 130° 0,0579 H_2O.

II. 0,3285 Grm. wasserfreies Salz lieferten 0,0336 CaO = 0,024 Ca.

	Berechnet		Gefunden
$2(C_8H_5, NO_2, BrO_2)Ca$	558	91,18	—
$3H_2O$	54	8,82	8,53
	612	100,00.	
$2(C_8H_5, NO_2, BrO_2)$	518	92,83	—
Ca	40	7,17	7,30
	558	100,00.	

4. *Paradibromtoluylsäure*, $C_8H_6Br_2O_2$. — Das Dibromxylol wird durch das Gemisch von chromsaurem Kalium und verdünnter Schwefelsäure nur äufserst langsam oxydirt. Erst nach achttägigem Erhitzen war die gröfste Menge desselben verschwunden. Nach dem Erkalten wurde abfiltrirt. Auf dem Filtrum blieb eine fest zusammengeballte graugrüne Masse, die im Wesentlichen aus dem Chromsalz der neuen Säure bestand. Sie wurde fein zerrieben, und mehrmals nach einander mit kohlensaurem Natrium längere Zeit erhitzt und aus der alkalischen Lösung die Säure durch Salzsäure gefällt. Der amorphe Niederschlag wurde gut ausgewaschen und aus Alkohol krystallisirt.

0,2115 Grm. gaben 0,2498 CO_2 = 0,06813 C und 0,0420 H_2O = 0,00467 H.

	Berechnet		Gefunden
C_8	96	32,65	32,21
H_6	6	2,04	2,21
Br_2	160	54,42	—
O_2	32	10,89	—
	294	100,00.	

Die Paradibromtoluylsäure krystallisirt aus verdünntem Alkohol in mikroscopischen Nadeln, die bei 185 bis 186° schmelzen. Sie ist in kaltem Wasser unlöslich, in siedendem Wasser und in kaltem Alkohol wenig, in heifsem Alkohol leicht löslich.

Paradibromtoluylsaures Baryum, $2(C_8H_5Br_2O_2)Ba + 9H_2O$, wurde durch Kochen der Säure mit Wasser und kohlensaurem Baryum dargestellt. Es krystallisirt in langen seideglänzenden Nadeln und ist in Wasser leicht löslich.

I. 0,2588 Grm. des längere Zeit neben Schwefelsäure gestandenen Salzes verloren bei 130° 0,0475 Wasser.

II. 0,1818 Grm. des wasserfreien Salzes gaben 0,058 $BaSO_4$ = 0,0341 Ba.

III. 0,1260 Grm. gaben 0,1305 AgBr = 0,05553 Br.

	Berechnet		Gefunden
$2(C_8H_5Br_2O_2)Ba$	723	81,69	—
$9H_2O$	162	18,31	18,73
	[redacted]	100,00.	
$2(C_8H_5O_2)$	266	36,80	—
4 Br	320	44,26	44,07
Ba	137	18,94	18,75
	723	100,00.	

Paradibromtoluylsaures Silber, $C_8H_5Br_2O_2, Ag$, ist ein amorpher, in Wasser unlöslicher Niederschlag.

5. *Dixylyl*, $C_{16}H_{18} = \left.\begin{matrix}C_8H_9\\C_8H_9\end{matrix}\right\}$. — Reines wasserfreies Monobromxylol wurde mit etwa dem doppelten Volumen Kohlenwasserstoff (Gemenge von Toluol und Xylol) verdünnt und etwas mehr als die berechnete Menge Natrium hinzugesetzt. Praktischer jedoch erwies es sich, das Natrium zuerst in den Kohlenwasserstoff einzutragen und das Bromxylol erst später hinzuzusetzen, wenn jede Wasserstoffentwickelung aufgehört hat. Die Reaction tritt bei starker Verdünnung bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam ein und ist selbst

nach mehreren Tagen noch sehr unvollständig. Man kann sie aber durch gelindes Erwärmen des in einem grofsen Wasserbade befindlichen Kolbens befördern. Nach Beendigung derselben wird abdestillirt, aus dem Destillat zuerst der als Verdünnungsmittel benutzte Kohlenwasserstoff und das in ziemlicher Menge regenerirte Xylol abdestillirt und die höher siedenden Portionen einer fractionirten Destillation unterworfen. So wurde ein farbloses, stark lichtbrechendes, bei 290 bis 295° siedendes Liquidum erhalten, welches die Zusammensetzung des Dixylyls besafs.

0,2205 Grm. gaben 0,7405 CO_2 = 0,20195 C und 0,1815 H_2O = 0,02016 H.

	Berechnet		Gefunden
C_{16}	192	91,43	91,58
H_{18}	18	8,57	9,14
	210	100,00.	

Es ist sehr auffallend, dafs diese Verbindung fast genau dieselben Eigenschaften besitzt, wie der von Vollrath aus dem sogenannten Chlortolyl erhaltene Kohlenwasserstoff, dem Vollrath den weniger passenden Namen Ditolyl gegeben hat *). Sowohl der Theorie, als auch der Analogie mit den entsprechenden Toluolderivaten nach, müssen diese Kohlenwasserstoffe ganz verschieden von einander sein. Vielleicht enthielt aber Vollrath's sogenanntes Chlortolyl noch Monochlorxylol beigemengt, und der von ihm dargestellte Kohlenwasserstoff verdankt vielleicht diesem seine Entstehung.

*) Diese Annalen CXLIV, 263.

Göttingen, December 1867.

Notiz über die Bromsubstitutionsproducte des Toluols;

von *Rudolph Fittig.*

Im CXLI. Bande, S. 198, dieser Annalen finden sich Mittheilungen von Cannizzaro über die Einwirkung des Broms auf das Toluol, welche mit den Beobachtungen, welche ich bei der Darstellung des Monobromtoluols machte, im Widerspruch stehen. Nach Cannizzaro ist es unmöglich, durch Einwirkung von Brom auf das Toluol reines, von Benzylbromid freies Monobromtoluol zu erhalten. Ich habe dasselbe auf diese Weise in sehr grofsen Quantitäten dargestellt und es giebt kaum eine Operation, die leichter auszuführen ist, als diese. Wenn man etwas weniger, als die berechnete Menge Brom in sehr kleinen Portionen nach und nach zu gut abgekühltem Toluol setzt, das Gemisch etwa 12 Stunden stehen läfst und darauf mit Natronlauge schüttelt, so erhält man nur Monobromtoluol. Bei der Destillation des entwässerten Oeles geht anfänglich etwas unangegriffenes Toluol über, dann steigt das Thermometer rasch und zwischen 178 und 180 bis 181° geht die ganze Menge der Flüssigkeit über. Im Destillationsgefäfs bleibt nur eine äufserst geringe Menge einer braunschwarzen kohligen Substanz, die offenbar von einer geringen Verunreinigung des angewandten Toluols herrührt. Diese zersetzt sich bei der Destillation, und deshalb enthält auch das bei 178 bis 181° aufgefangene Destillat noch Bromwasserstoffsäure. Entfernt man diese, was am Leichtesten dadurch erreicht wird, dafs man die Flüssigkeit schüttelt und während dessen mittelst des Gebläses einen starken Luftstrom auf die Oberfläche leitet, und destillirt darauf von Neuem, so erhält man ein ganz farbloses, vollständig zwischen 179 und 180° übergehendes Product, welches

die Augen durchaus nicht angreift und ganz frei von Benzylbromid ist. Cannizzaro sagt S. 204 der oben citirten Abhandlung: „In einer Kältemischung aus Kochsalz und Schnee krystallisirte es (das reine Monobromtoluol) und bei gewöhnlicher Temperatur schmolz es wieder. Diese Eigenschaft zu krystallisiren fehlte dem gebromten Toluen, bevor es der Einwirkung der alkoholischen Ammoniakflüssigkeit ausgesetzt gewesen war; ich versuchte umsonst, durch wiederholte fractionirte Destillationen aus dem gebromten Toluen einen kleinen krystallisirbaren Theil abzuscheiden; vermuthlich verhinderte die Beimischung von etwas Benzylbromür die Krystallisation." Auch diese Angabe steht mit meinen Beobachtungen in völligem Widerspruch. Einer wiederholten fractionirten Destillation bedarf es gar nicht. Man braucht nur das obige, bei der ersten Destillation zwischen 178 und 181° aufgefangene Product ohne weitere Reinigung in eine Kältemischung zu bringen, so erstarrt es sofort vollständig.

Die Beobachtungen von Cannizzaro werden nur verständlich, wenn man annimmt, dafs das Brom sehr rasch zu dem Toluol gesetzt wurde und in Folge davon starke Erwärmung stattfand; denn nach den übereinstimmenden Angaben von Kekulé, Grimaux und Lauth, und Beilstein bildet sich bei der Einwirkung von Brom auf das Toluol in der Wärme Benzylbromid. Allerdings giebt Cannizzaro an, dafs beim Mischen erhebliche Erwärmung vermieden wurde, aber dieses kann nicht in genügendem Mafse geschehen sein.

Bei der Einwirkung von überschüssigem Brom auf kalt gehaltenes Toluol oder Monobromtoluol wird nur äufserst langsam ein zweites Wasserstoffatom durch Brom ersetzt. Selbst nach mehrtägigem Stehen bestand das von überschüssigem Brom befreite Oel noch hauptsächlich aus Monobrom-

toluol und bei der Destillation wurden nur sehr geringe Mengen höher siedender Producte erhalten, welche nach längerem Stehen Krystalle abschieden. In gröfserer Menge erhält man dieselben, wenn man das Gemisch von Toluol und Brom zwei bis drei Wochen stehen läfst, aber auch dann ist noch ziemlich viel Monobromtoluol vorhanden. Nach den Versuchen von Dr. König bestehen diese Krystalle aus *Dibromtoluol* $C_6H_3Br_2, CH_3$. Sie wurden durch Abpressen und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt.

0,3232 Grm. gaben 0,4839 AgBr = 0,20591 Br.

	Berechnet		Gefunden
C_7H_6	90	36,00	—
Br_2	160	64,00	63,68
	250	100,00.	

Das Dibromtoluol krystallisirt aus Alkohol in langen farblosen Nadeln, die bei 107 bis 108° schmelzen und bei ungefähr 245° ohne Zersetzung sieden. Es ist in heifsem Alkohol leicht, in kaltem weniger löslich. Bei längerem Erhitzen mit alkoholischem Kali entsteht kein Bromkalium, woraus folgt, dafs beide Bromatome Wasserstoff des Benzolrestes ersetzen. Bei mehrtägigem Erhitzen mit saurem chromsaurem Kalium und verdünnter Schwefelsäure, wurde es nicht angegriffen und die Chromsäurelösung behielt vollständig ihre ursprüngliche Farbe. Es ist jedoch möglich, dafs dieses negative Resultat nur durch die grofse Flüchtigkeit des Dibromtoluols mit den Wasserdämpfen veranlafst wurde, denn trotz häufigen Herunterwaschens ist es ganz unmöglich, dasselbe auf längere Zeit mit der oxydirenden Flüssigkeit in Berührung zu halten.

Ein Tribromtoluol konnten wir bei gewöhnlicher Temperatur nicht erhalten.

Schliefslich will ich noch darauf aufmerksam machen, in welch nahem Zusammenhang die Quantität der in den

Benzolrest bei gewöhnlicher Temperatur eintretenden Bromatome zu der Quantität der vorhandenen Methylatome steht. Das Benzol nimmt nur äufserst langsam ein Bromatom auf, das Toluol wird durch überschüssiges Brom leicht und rasch in Monobromtoluol verwandelt, während das Dibromtoluol fast noch langsamer sich bildet, als das Brombenzol. Das Xylol (Dimethylbenzol) geht in Berührung mit überschüssigem Brom rasch in Dibromxylol über, und die Kohlenwasserstoffe endlich, welche drei Methylatome enthalten, (Pseudocumol, Mesitylen) nehmen mit der gröfsten Leichtigkeit drei Bromatome auf. Man sieht hieraus deutlich, in welchem Mafse die Methylatome den Eintritt des Broms befördern.

Göttingen, December 1867.

Untersuchungen über das Mesitylen.

Dritte Abhandlung.

Ueber Derivate der Mesitylensäure;

von *Rudolph Fittig* und *W. H. Brueckner*.

1. *Darstellung des Mesitylens.*

In der ersten Abhandlung über das Mesitylen*) hat der Eine von uns schon darauf aufmerksam gemacht, dafs die Darstellung dieses Kohlenwasserstoffs nach der Vorschrift von Kane eine äufserst unangenehme Operation ist und die Menge des schliefslich erhaltenen reinen Mesitylens in keinem Verhältnifs zu der des angewandten Acetons steht. Zur Ausführung der Versuche, welche in dieser und mehreren folgenden Abhandlungen beschrieben werden sollen, mufsten

*) Diese Annalen CXLI, 129.

wir mehr als einen Centner Aceton auf Mesitylen verarbeiten. Es kam uns deshalb zunächst darauf an, die Darstellungsmethode zu vereinfachen und eine gröfsere Ausbeute als früher zu erzielen. Eine Reihe von Versuchen, ob die Schwefelsäure nicht durch einen anderen wasserentziehenden Körper ersetzt werden könnte, ergab nicht das gewunschte Resultat. Wir liefsen darauf Schwefelsäure von verschiedener Stärke auf das Aceton einwirken. Dabei zeigte es sich, dafs selbst eine Säure, die mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist, noch die Umwandlung des Acetons in Mesitylen bewirkt, und dafs durch geeignete Verdünnung der Säure nicht allein viele der früher erwähnten Unannehmlichkeiten, besonders die starke Verkohlung der Masse und die damit verbundene Entwickelung von Strömen schwefliger Säure, bedeutend vermindert, sondern auch die Ausbeute an reinem Mesitylen erheblich vergröfsert wird. Am Geeignetsten erwies sich uns die folgende Methode : In grofse tubulirte Retorten bringt man trockenen Sand, dann 1 Vol. käufliches Aceton, und giefst in einem langsamen, aber continuirlichen Strom ein erkaltetes Gemisch von 1 Vol. concentrirter roher Schwefelsäure mit $^1/_2$ Vol. Wasser hinzu. Dabei findet keine starke Erwärmung statt. Man läfst die Retorten wenigstens 24 Stunden stehen — die Ausbeute ist dann bedeutend gröfser, als wenn man sofort destillirt —, verbindet sie mit einem Kühler und destillirt ab. Anfänglich geht wasserhaltiges Aceton über, welches bei einer nächsten Darstellung wieder benutzt werden kann. Sobald sich in der Retorte ölige Streifen zeigen, wechselt man die Vorlage. Mit den Wasserdämpfen geht jetzt ein gelblich gefärbtes Oel über, welches im Wesentlichen aus Mesitylen besteht. Man destillirt, bis keine erheblichen Mengen von Oel mehr übergehen. Dabei färbt sich von einem bestimmten Zeitpunkte an, bei dem auch das Auftreten von schwefliger Säure beginnt, der

ganze Inhalt der Retorte tief indigblau, und erst gegen Ende der Operation verschwindet diese Farbe wieder. Das erhaltene Oel wird von dem Wasser abgehoben, mit Wasser und Natronlauge gewaschen, dann entwässert und fractionirt. Bei der ersten Destillation siedet es ganz unregelmäfsig und beim Siedepunkte des Mesitylens geht nur eine sehr geringe Menge über; aber nach drei- bis viermaliger fractionirter Destillation über Natrium erhält man wenigstens zwei Drittel des bei der ersten Destillation zwischen 100 und 200° aufgefangenen Productes als ganz constant siedendes reines Mesitylen. Die Quantität desselben im Verhältnifs zu dem angewandten Aceton läfst freilich auch bei Anwendung dieser Methode noch Vieles zu wünschen übrig; aber man kann doch, wenn man mit drei bis vier Retorten arbeitet, in einem Zeitraum von einer Woche ohne grofse Mühe 1 Pfund reines Mesitylen darstellen.

Wir haben auch einige Versuche über die bei dieser Darstellung auftretenden Nebenproducte ausgeführt, konnten aber bis jetzt keinen genügenden Aufschlufs darüber erhalten. Das rohe Mesitylen enthält nur äufserst geringe Mengen von niedriger siedenden Producten, ja es ist möglich, dafs die schliefslich erhaltene kleine Quantität von Flüssigkeit, welche zwischen 100 und 160° überging, nichts Anderes als ein Gemenge von Aceton und Mesitylen war. Die höher siedenden Nebenproducte, deren Siedepunkt allmälig bis 300° steigt, scheinen aus einem Gemenge von Schwefelverbindungen und Kohlenwasserstoffen zu bestehen. Von den letzteren haben wir nur einen isolirt, dessen Siedepunkt bei 194 bis 196° liegt. Die Analysen desselben, so wie seiner krystallinischen, bei ungefähr 200° schmelzenden Dibromverbindung, machen es wahrscheinlich, dafs ihm die Formel $C_{10}H_{14}$ zukommt. Zu einer exacten Untersuchung reichte indefs die geringe Menge, welche wir aus vielen Pfunden Aceton erhielten,

nicht hin. Die über 200° siedende Flüssigkeit haben wir trotz wochenlanger fractionirter Destillation nicht in einzelne constant siedende Producte zerlegen können.

2. *Verbindungeh und Derivate der Mesitylensäure.*

Ueber die Darstellung der Mesitylensäure haben wir den früheren Mittheilungen kaum Etwas hinzuzufügen. Um die Säure rein zu erhalten, ist das langweilige und zeitraubende Abdestilliren mit den Wasserdämpfen unbedingt nothwendig. Durch längeres Erhitzen der rohen Säure mit Zinn und Salzsäure läfst sich allerdings alle Nitromesitylensäure entfernen, aber die Mesitylensäure bleibt verunreinigt mit einer anderen, gleichzeitig entstehenden Säure, welche wir später beschreiben wollen.

Mesitylensaures Magnesium, $2(C_9H_9O_2)Mg + 5H_2O$, wurde durch Kochen von Mesitylensäure mit Wasser und reiner Magnesia bis zur Neutralisation bereitet. Das Salz krystallisirt in Gruppen von monoklinen Prismen; es ist in Wasser ziemlich, aber in heifsem nicht viel leichter löslich, als in kaltem. In Alkohol ist es leicht löslich, in Aether unlöslich.

I. 0,3008 Grm. verloren nach 14 tägigem Stehen über Schwefelsäure beim Erhitzen auf 130° 0,0625 Wasser und gaben 0,0844 pyrophosphorsaures Magnesium.

II. 0,4007 Grm. verloren nach eben so langem Verweilen über Schwefelsäure bei 130° 0,0833 Wasser.

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
$2(C_9H_9O_2)$	298	72,33	—	—
Mg	24	5,83	6,07	—
$5H_2O$	90	21,84	20,78	20,78
	412	100,00.		

Mesitylensaures Zink, $2(C_9H_9O_2)Zn$, wurde wie das Magnesiumsalz dargestellt. Beim Verdunsten der Lösung

scheidet es sich in Blättchen an der Oberfläche ab. Aus der heifsen concentrirten Lösung krystallisirt es beim Erkalten in feinen farblosen Nadeln. Es ist schwer löslich in Wasser.

0,1565 Grm. des bei 180° getrockneten Salzes gaben 0,035 ZnO = 0,0281 Zn.

	Berechnet		Gefunden
$2(C_9H_9O_2)$	298	82,05	—
Zn	65,2	17,95	17,95
	363,2	100,00.	

Mesitylensaures Nickel, $2(C_9H_9O_2)Ni$, konnte in gut ausgebildeten Krystallen nicht erhalten werden. Beim Verdunsten der wässerigen Lösung scheidet es sich in hellgrünen, schwerlöslichen Krusten an der Oberfläche ab.

0,370 Grm. des bei 180° getrockneten Salzes gaben 0,1609 SO_4Ni = 0,06125 Ni.

	Berechnet		Gefunden
$2(C_9H_9O_2)$	298	83,47	—
Ni	59	16,53	16,55
	357	100,00.	

Mesitylensaures Mangan, $2(C_9H_9O_2)Mn$, gleicht den eben beschriebenen Salzen, scheidet sich beim Verdunsten der Lösung in fleischfarbigen Schuppen an der Oberfläche ab.

0,3795 Grm. gaben 0,083 Mn_3O_4 = 0,0598 Mn.

	Berechnet		Gefunden
$2(C_9H_9O_2)$	298	84,42	—
Mn	55	15,58	15,76
	353	100,00.	

Mesitylensäure-Aether, $C_9H_9O_2$, C_2H_5. — Eine Lösung von Mesitylensäure in absolutem Alkohol wurde mit Salzsäuregas gesättigt und dann einige Zeit am aufwärts gerichteten Kühler im Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten schied sich auf Zusatz von Wasser ein schwach gelblich

gefärbtes Oel ab, welches mit kohlensaurem Natrium und Wasser gewaschen, durch längeres Stehen über Schwefelsäure getrocknet und darauf destillirt wurde.

0,2077 Grm. gaben 0,5658 CO_2 = 0,1543 C und 0,149 H_2O = 0,01655 H.

	Berechnet		Gefunden
C_{11}	132	74,16	74,29
H_{14}	14	7,87	7,97
O_2	32	17,97	—
	178	100,00.	

Der Mesitylensäure-Aether ist eine farblose, in Wasser unlösliche, in Alkohol leicht lösliche Flüssigkeit von eigenthümlichem, an Rosenöl erinnerndem, sehr angenehmem Geruch. Er ist schwerer als Wasser, siedet bei 241° und erstarrt unter 0° zu einer strahlig krystallinischen Masse.

Mesitylensäure-Amid, C_9H_9O, NH_2. — Bei gelindem Erwärmen eines Gemisches von 1 Mol. Mesitylensäure mit etwas mehr als 1 Mol. Phosphorchlorid findet sehr energische Einwirkung statt. Die ganze Masse wird flüssig, es entweichen Ströme von Salzsäure und Phosphoroxychlorid destillirt über. Wir haben das so gebildete Chlorid nicht in reinem Zustande dargestellt, weil bei einem Versuche, dasselbe zu destilliren, eine tiefer greifende Zersetzung eintrat. Läfst man den Rückstand in der Retorte nach dem Abdestilliren des Phosphoroxychlorids langsam in kalt gehaltenes concentrirtes wässeriges Ammoniak fallen, so bewirkt jeder Tropfen Zischen und nach einiger Zeit erstarrt fast die ganze Flüssigkeit zu einem Krystallbrei. Dieser wurde abfiltrirt, mit ammoniakalischem Wasser gewaschen und dann aus siedendem Wasser umkrystallisirt.

I. 0,3137 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0,8315 CO_2 = 0,2268 C und 0,2134 H_2O = 0,0237 H.

II. 0,216 Grm. gaben 18,5 CC. Stickstoff bei 18° und 747,5mm Druck = 0,0210 Grm. N.

	Berechnet		Gefunden I.	Gefunden II.
C_9	108	72,48	72,30	—
H_{11}	11	7,38	7,55	—
N	14	9,40	—	9,72
O	16	10,74	—	—
	149	100,00.		

Das Mesitylensäure-Amid krystallisirt aus siedendem Wasser in zarten farblosen Nadeln, die bei 133° schmelzen und bei etwas höherer Temperatur ohne Zersetzung sublimiren. Es ist sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in siedendem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Beim Erhitzen mit Alkalien liefert es Ammoniak und mesitylensaures Salz.

3. *Verbindungen und Derivate der Nitromesitylensäure.*

Die Nitromesitylensäure, welche zu den folgenden Versuchen diente, wurde ebenso, wie die, welche zur Darstellung der früher *) beschriebenen Verbindungen benutzt worden ist, nicht direct aus der Mesitylensäure dargestellt, sondern als Nebenproduct bei der Bereitung der Mesitylensäure gewonnen. Allerdings macht die Aehnlichkeit in der Krystallform und die fast vollständige Uebereinstimmung im Schmelzpunkte es wahrscheinlich, dafs in beiden Fällen dieselbe Säure entsteht; jedoch ist zur sicheren Entscheidung dieser Frage noch eine exactere Untersuchung des direct erhaltenen Substitutionsproductes der Mesitylensäure erforderlich.

Die Nitromesitylensäure ist durch ihr grofses Krystallisationsvermögen sehr ausgezeichnet. Bei nur einigermafsen erheblichen Mengen erhält man sie aus ihrer Lösung in

*) Diese Annalen CXLI, 149.

Alkohol in sehr grofsen, prachtvoll ausgebildeten monoklinen Krystallen, die vollständig durchsichtig und nur schwach gelblich gefärbt sind.

Nitromesitylensaures Magnesium, $2(C_9H_8[NO_2]O_2)Mg + 11\,H_2O$, wurde durch Erhitzen von Nitromesitylensäure mit Wasser und reiner Magnesia dargestellt. Aus der concentrirten Lösung krystallisirt das Salz beim Erkalten in undeutlichen Prismen, die in heifsem Wasser etwas leichter löslich sind, als in kaltem, sich in Alkohol fast in jedem Verhältnifs lösen, in Aether aber ganz unlöslich sind.

0,4592 Grm. des Salzes, welches 6 Tage über concentrirter Schwefelsäure gestanden hatte, verloren bei 130° 0,15 Wasser und hinterliefsen nach dem Glühen 0,0282 MgO = 0,01692 Mg.

	Berechnet		Gefunden
$2(C_9H_8[NO_2]O_2)$	388	63,61	—
Mg	24	3,93	3,69
$11\,H_2O$	198	32,46	32,67
	610	100,00.	

Nitromesitylensaures Silber, $C_9H_8(NO_2)O_2$, Ag, ist ein weifser flockiger Niederschlag, der in kaltem Wasser unlöslich ist, sich beim Erhitzen mit einer grofsen Menge Wasser auflöst und beim Erkalten in farblosen Warzen krystallisirt.

0,1864 Grm. hinterliefsen beim Glühen 0,0664 metallisches Silber.

	Berechnet		Gefunden
$C_9H_8(NO_2)O_2$	194	64,24	—
Ag	108	35,76	35,62
	302	100,00.	

Nitromesitylensaures Natrium, $C_9H_8(NO_2)O_2$, Na, ist an der Luft zerfliefslich und auch in Alkohol leicht löslich. Es krystallisirt aus Alkohol in undeutlich ausgebildeten Prismen; aus wässeriger Lösung ist es schwer in Krystallen zu erhalten.

Die nitromesitylensauren Salze des Zinks und Nickels gleichen fast in jeder Hinsicht so vollständig den entsprechen-

den mesitylensauren Salzen, dafs sie schwer davon zu unterscheiden sind. In gut ausgebildeten Krystallen konnten wir keines von beiden Salzen erhalten.

Nitromesitylensäure-Aether, $C_9H_8(NO_2)O_2, C_2H_5$. — Die mit Salzsäuregas in der Kälte gesättigte Lösung der Nitromesitylensäure in absolutem Alkohol wurde am aufwärts gerichteten Kühler einige Zeit im Wasserbade erwärmt und dann mit Wasser versetzt. Es schied sich ein krystallinischer Niederschlag ab, welcher durch Waschen mit kohlensaurem Natrium und Wasser gereinigt und aus Alkohol umkrystallisirt wurde.

0,1759 Grm. gaben 0,3846 CO_2 = 0,10489 C und 0,0999 H_2O = 0,0111 H.

	Berechnet		Gefunden
C_{14}	132	59,20	59,63
H_{13}	13	5,82	6,31
N	14	6,28	—
O_4	64	28,70	—
	223	100,00.	

Der Nitromesitylensäure-Aether krystallisirt aus Alkohol in kurzen farblosen Prismen, die bei 72° schmelzen. Er ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, namentlich in heifsem.

Amidomesitylensäure, $C_9H_9(NH_2)O_2$. — Nitromesitylensäure wurde so lange mit Zinn und concentrirter Salzsäure erhitzt, bis sie sich vollständig gelöst hatte. Die stark verdünnte und darauf mit Schwefelwasserstoff vom Zinn befreite Lösung lieferte beim Verdunsten Krystalle von salzsaurer Amidomesitylensäure, die schon beim Kochen mit Wasser in freie Amidomesitylensäure und Salzsäure zerfielen. Die so erhaltene Säure wurde durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt.

I. 0,1685 Grm. der bei 100° getrockneten Säure gaben 0,4056 CO_2 = 0,11062 C und 0,1055 H_2O = 0,0117 H.

II. 0,1301 Grm. gaben 10 CC. Stickgas bei 19° und 751^{mm} Druck = 0,01134 Grm. N.

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C_9	108	65,45	65,65	—
H_{11}	11	6,67	6,94	—
N	14	8,49	—	8,71
O_2	32	19,39	—	—
	165	100,00.		

Die Amidomesitylensäure krystallisirt aus Alkohol in langen farblosen Nadeln, die, so lange sie sich in der Flüssigkeit befinden, ein hübsches Farbenspiel zeigen. In Wasser ist sie wenig, in heifsem Alkohol leicht, in kaltem schwieriger löslich. In Alkalien und Säuren löst sie sich leicht. Sie schmilzt bei 235° und zersetzt sich bei etwas höherer Temperatur unter Abscheidung von Kohle.

Salzsaure Amidomesitylensäure, $C_9H_9(NH_2)O_2$, HCl. — Die Amidomesitylensäure löst sich in Salzsäure leicht auf, und beim Verdunsten dieser Lösung erhält man, wenn überschüssige Salzsäure vorhanden ist, lange farblose Nadeln des salzsauren Salzes. Dieses ist in kaltem Wasser, namentlich in schwach angesäuertem, leicht und auch in Alkohol leichter löslich, als die freie Säure. Aus Alkohol krystallisirt es in Nadeln oder Warzen. Es ist jedoch nur eine wenig beständige Verbindung, denn schon beim Erwärmen der wässerigen Lösung scheidet sich die gröfste Menge der Amidomesitylensäure in freiem Zustande aus. In alkoholischer Lösung scheint es beim Erwärmen nicht zersetzt zu werden, wohl aber beim Trocknen, wie die folgenden Bestimmungen zeigen.

I. 0,4225 Grm. des aus stark salzsaurer Lösung krystallisirten und durch 8 tägiges Stehen neben Schwefelsäure und Aetzkalk getrockneten Salzes gaben in Salpetersäure gelöst und mit salpetersaurem Silber gefällt 0,2746 AgCl, entsprechend 0,06984 HCl.

II. 0,1528 Grm. des über Schwefelsäure und darauf bei 60° getrockneten Salzes gaben 0,0981 AgCl, entsprechend 0,0249 HCl.

	Berechnet		Gefunden I.	Gefunden II.
$C_9H_9(NH_2)O_2$	165	81,84	—	—
HCl	36,5	18,16	16,53	16,29
	201,5	100,00.		

In beiden Fällen wurden fast 2 pC. Salzsäure zu wenig gefunden, woraus hervorgeht, dafs das Salz schon beim Trocknen, selbst bei gewöhnlicher Temperatur, Salzsäure verliert. Das trockene Salz löst sich auch beim Behandeln mit kaltem Wasser in Folge dieser Zersetzung nicht mehr vollständig auf.

Göttingen, den 22. December 1867.

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium des Professor Kolbe.

LVII. Ueber Oxysulfobenzid und einige Derivate desselben;

von Dr. *L. Glutz.*

Die verschiedenartigen Verbindungen des Phenols mit Basen und Säuren haben dasselbe bald als ein Oxydhydrat, bald als einen Oxykohlenwasserstoff auffassen lassen. In meiner Abhandlung über Phenylsäure (diese Annalen CXLIII, 181) habe ich mehr der ersteren Ansicht beigepflichtet. Seitdem gelang es mir, eine Umsetzung des Phenols mit Schwefelsäure zu bewirken, welche der letzteren Auffassungsweise entschieden das Wort redet. Die Bildung und die Eigen-

schaften des Oxysulfobenzids, welches sich nachstehend beschrieben findet, lassen darüber keinen Zweifel.

Reines krystallisirtes Phenol wird mit englischer Schwefelsäure im Verhältnifs von 2 zu 3 Gewichtstheilen (1 Aeq. Phenol auf 1,5 Aeq. Schwefelsäure) gut gemischt und im Oelbade 3 bis 4 Stunden lang auf 160° erhitzt. Die verflüssigte Masse färbt sich wenig dunkel, gesteht beim Erkalten zu einem schwer beweglichen Syrup und riecht schwach nach schwefliger Säure und unzersetztem Phenol. Der Kolbeninhalt, langsam in viel kaltes Wasser eingetragen, setzt allmälig schwach röthlich gefärbte, compacte, sternförmig vereinigte Krystalle ab, die im Zeitraum eines halben Tages in ansehnlicher Menge an Gefäfsboden und Wand sich ansammeln. Dieselben sind von der Mutterlauge leicht durch Decantation zu trennen und auf ein Filter gebracht durch Waschen mit kaltem Wasser und zweimaliges Umkrystallisiren aus kochendem Wasser rein zu erhalten. Spuren eines färbenden Stoffes ertheilen den Krystallen einen Stich in's Röthliche; doch läfst sich derselbe durch Auflösen in Ammoniak oder Natronlauge und nachheriges Ausfällen mit Salzsäure gröfstentheils entfernen. Die ausgeschiedene Substanz, Oxysulfobenzid, ertheilt der Lösung ganz im Anfang ein milchiges weifses Aussehen und krystallisirt daraus nach sehr kurzer Zeit in langen glänzenden, federfahnenähnlich gruppirten Nadeln.

Das beschriebene Verfahren giebt eine Ausbeute von 10 bis 12 pC. des angewandten Phenols. Es gelingt nicht, nach Analogie der Bildungsweise von Sulfobenzid aus Schwefelsäureanhydrid und Benzol, den Körper durch Behandlung des Phenols mit wasserfreier Schwefelsäure darzustellen. Ein derartiger Versuch lieferte einen dicken zähen Syrup, der sich vollständig in Wasser löste und der Hauptsache nach aus Oxyphenylschwefelsäure und Oxyphenylendisulfonsäure bestand.

Die auf die angegebene Weise gereinigte Substanz gab bei der Verbrennung folgende Zahlen :

I. 0,3427 Grm. der Substanz mit Kupferoxyd und vorgelegtem chromsaurem Blei im Sauerstoffstrom verbrannt gaben 0,7232 CO_2 = 0,1972 C und 0,1327 HO = 0,0147 H.

II. 0,3491 Grm. Substanz, wie bei I. verbrannt, gaben 0,740 CO_2, entsprechend 0,2018 C und 0,1327 HO = 0,0147 H.

III. 0,4478 Grm. Substanz mit Aetzkalk im Sauerstoffstrom geglüht, mit ClH gelöst und durch BaCl gefällt gaben 0,4224 $BaOSO_3$ = 0,058 S.

Die Formel : $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5O_2\\C_{12}H_5O_2\end{matrix}\right\}[S_2O_4]$

	verlangt		gefunden		
			I.	II.	III.
C	144	57,60	57,55	57,80	—
H	10	4,00	4,30	4,21	—
S	32	12,80	—	—	12,90
O	64	—	—	—	—
	250.				

Das Oxysulfobenzid ist beinahe unlöslich in kaltem Wasser, dagegen in kochendem Wasser sowie in Alkohol und Aether leicht löslich, weniger in Benzol. Aus der heifsen wässerigen Lösung krystallisirt es in sternförmig gruppirten und kreuzweise aneinander gelagerten starken Nadeln, aus Alkohol und Aether ähnlich, aber dichter und unregelmäfsiger.

Auf dem Platinblech erhitzt schmilzt es und zersetzt sich nachher unter Abscheidung von viel schwer verbrennlicher Kohle und schwachem Geruch nach schwefliger Säure. Es verträgt sehr hohe Temperatur und sublimirt, aber schwierig.

Alkalien und deren kohlensaure Salze lösen Oxysulfobenzid mit grofser Leichtigkeit, letztere in der Hitze unter Kohlensäureausscheidung. Säuren fällen es in der oben beschriebenen Form wieder aus. Das Oxysulfobenzid besitzt demnach schwach saure Eigenschaften. Seine Verbindungen mit Basen zeigen theilweise eine constante Zusammensetzung. Die Darstellung des Ammoniak- und Natronsalzes gelang mir

ohne besondere Schwierigkeit, die Schwermetallverbindungen dagegen habe ich von keiner bestimmten Zusammensetzung bekommen können.

Oxysulfobenzid-Ammoniak, $\left.\begin{matrix} C_{12}\left\{\begin{matrix} H_4 \\ NH_4 \end{matrix}\right\} O_2 \\ C_{12}H_5O_2 \end{matrix}\right\}[S_2O_4]$. — Zu seiner Darstellung wurde Oxysulfobenzid in concentrirtem Ammoniak gelöst und das Ganze der freiwilligen Verdunstung überlassen. Im Laufe eines Tages hatten sich büschelförmig gruppirte Nadeln in grofser Menge am Gefäfsboden angesammelt. Dieselben wurden zwischen Fliefspapier von der anhängenden Feuchtigkeit befreit und analysirt :

I. 0,6467 Grm. des Salzes mit Kupferoxyd, vorgelegtem chromsaurem Blei und metallischem Kupfer zuletzt im Sauerstoffstrom verbrannt gaben 1,264 CO_2 = 0,345 C und 0,298 HO = 0,0325 H.

Die obige Formel verlangt			gefunden
C	144	58,90	53,35
H	13	4,63	5,02.

Das Salz enthält demnach nur ein Atom Ammonium und auch dieses nur sehr lose gebunden, denn eine kleine Temperaturerhöhung reicht hin, ihm alles Ammoniak zu entziehen; selbst längeres Stehen über Schwefelsäure veranlafst theilweise Ausscheidung desselben.

Die Art und Weise, wie das Salz zur Analyse vorbereitet werden mufste, erklärt den etwas zu niedrig gefundenen Kohlenstoff- und den zu hoch ausgefallenen Wasserstoffgehalt genügend.

In Wasser ist es ziemlich schwer löslich. Auch der Versuch, durch Einschmelzen von Oxysulfobenzid mit concentrirtester Ammoniaklösung in eine Glasröhre und Erhitzen auf 100° das neutrale Salz $\left[\left.\begin{matrix} C_{12}\left\{\begin{matrix} H_4 \\ NH_4 \end{matrix}\right\} O_2 \\ C_{12}\left\{\begin{matrix} H_4 \\ NH_4 \end{matrix}\right\} O_2 \end{matrix}\right\}[S_2O_4]\right]$ darzustellen, lieferte die Verbindung mit nur einem Aeq. Ammonium.

Oxysulfobenzid-Natrium, $\left.\begin{matrix} C_{12}\left\{\begin{matrix} H_4 \\ Na \end{matrix}\right\}O_2 \\ C_{12}H_5O_2 \end{matrix}\right\}[S_2O_4] + 2\,HO$. — Es wurde erhalten durch Sättigen einer heißen Lösung von kohlensaurem Natron mit Oxysulfobenzid, bis keine Kohlensäure mehr entwich und unaufgelöstes Oxysulfobenzid beim Erkalten sich wieder ausschied. Um es von letzterem vollständig zu befreien, wurde die kalte wässerige Lösung mehrmals mit Aether geschüttelt. Das Natronsalz bleibt in der wässerigen Lösung zurück. Nach genügendem Einengen auf dem Wasserbade krystallisirt das Salz im Exsiccator bald in kurzen wohl ausgebildeten Prismen. Dieselben bei 100° getrocknet und der Verbrennung unterworfen gaben folgende Zahlen :

I. 0,2728 Grm. des Salzes mit chromsaurem Blei im Sauerstoffstrom verbrannt gaben 0,500 CO_2 = 0,1365 C und 0,1056 HO = 0,0117 H.

II. 0,3018 Grm. des Salzes im Platintiegel mit Schwefelsäure zersetzt und geglüht gaben 0,076 $NaOSO_3$, entsprechend 0,0246 Na.

III. 0,6018 Grm. des Salzes auf 180° erhitzt verloren an Gewicht 0,0355 HO.

Die Formel $\left.\begin{matrix} C_{12}\left\{\begin{matrix} H_4 \\ Na \end{matrix}\right\}O_2 \\ C_{12}H_5O_2 \end{matrix}\right\}[S_2O_4] + 2\,HO$

	verlangt		gefunden		
			I.	II.	III.
C	144	49,66	50,00	—	—
H	11	3,80	4,20	—	—
Na	23	7,93	—	8,15	—
HO	18	6,20	—	—	5,90

Wie das Ammoniumsalz enthält auch dieses nur 1 Aeq. Basis, zeigt aber viel gröfsere Beständigkeit, da es sich ohne Zersetzung weit über 100° erhitzen läfst. Wasser nimmt es rascher auf, als die Ammoniakverbindung. Siedender Alkohol löst es ebenfalls leicht.

Die Auflösungen beider Salze reagiren stark alkalisch und geben, mit Metalllösungen versetzt, weifse voluminöse

Niederschläge der resultirenden Metallsalze. Wiederholte Metallbestimmungen von Silber- und Bleisalz haben mich überzeugt, dafs ihnen eine constante Zusammensetzung nicht zukommt. Concentration und Temperatur scheinen grofsen Einflufs auf die in den schwer löslichen Niederschlag eintretende Menge Basis auszuüben.

Einmal fand ich den Procentgehalt des Silbersalzes an Silber $= 39{,}93$, ein zweites mal $= 35{,}83$. Die Formel $\left.\begin{matrix} C_{12}\left\{\begin{matrix} H_4 \\ Ag \end{matrix}\right\}O_2 \\ C_{12}H_5O_2 \end{matrix}\right\}[S_2O_4]$ verlangt 30,25 pC. Ag. und die Formel mit 2 Aeq. Silber $\left(C_{12}\left\{\begin{matrix} H_4 \\ Ag \end{matrix}\right\}O_2\right)_2[S_2O_4]$ erfordert 46,55 pC. Ag. Die gefundenen Zahlen liegen in der Mitte. Das Gleiche wiederholt sich beim Bleisalze. Der Bleigehalt der Verbindung mit 1 Aeq. beträgt 29,36 pC. Pb, der mit 2 Aeq. 45,5 pC. Pb. Die Analyse ergab 33,5 pC. Pb. Die gefundenen Werthe deuten darauf hin, dafs das zweite Wasserstoffatom im Oxysulfobenzid theilweise durch Metall vertreten worden ist.

Die Zusammensetzung der analysirten Salze könnte der Vermuthung Raum geben, dafs überhaupt nur *ein* vertretbares Wasserstoffatom darin existirt, den beiden Hydroxylgruppen somit eine ungleiche Stellung zukäme. Die essigsaure Verbindung und noch mehr das nitrirte Oxysulfobenzid und seine Salze, welche ich nachstehend beschreibe, liefern indefs den klaren Beweis, dafs beide Hydroxyle gleiche Functionen haben.

Essigsaures Oxysulfobenzid. — Wird Oxysulfobenzid mit einem Ueberschufs von Essigsäurechlorid in eine Röhre eingeschmolzen und zwei Stunden lang auf 130° erhitzt, so tritt unter Salzsäurebildung das Essigsäureradical in die Verbindung ein, nach folgender Gleichung :

$$\left[C_{12}\left\{\begin{matrix} H_4 \\ HO_2 \end{matrix}\right.\right]_2[S_2O_4] + 2[C_4H_3O_2, Cl] = 2\,HCl + \left[C_{12}\left\{\begin{matrix} H_4 \\ C_4H_3O_2 \end{matrix}\right\}O_2\right]_2[S_2O_4].$$

Der Gehalt der Röhre war beim Herausnehmen vollständig

verflüssigt und wenig bräunlich gefärbt. Beim Oeffnen entwich eine grofse Menge Salzsäure. Zur Zerstörung des beigemengten Essigsäurechlorids wurde der Röhreninhalt in Wasser gegossen; das entstandene Product setzte sich sogleich als weifse flockige Masse ab. Dasselbe, mehrmals mit Wasser, zuletzt mit kalter verdünnter Natronlauge geschüttelt und in wenig kochendem Alkokol aufgelöst, krystallisirte beim Erkalten rasch in spiefsförmigen schönen Nadeln aus. Die Krystalle wurden nochmals aus wenig Alkohol umkrystallisirt, im Luftbade bei 100° getrocknet und analysirt.

I. 0,3463 Grm. Substanz mit Kupferoxyd und vorgelegtem chromsaurem Blei zuletzt im Sauerstoffstrom verbrannt gaben 0,7317 CO_2, entsprechend 0,1995 C und 0,1405 HO, entsprechend 0,0156 H.

Die Formel $\left[C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}O_2\right]_2[S_2O_4]$

	verlangt		gefunden
C	192	57,50	57,60
H	14	4,20	4,50.

Der Procentgehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff der Verbindung mit nur *einem* Acetoxyl differirt zu wenig von den obigen Zahlen, um entscheidend zu sein. Die Formel des Monoacetoxyloxysulfobenzids, $\left.\begin{matrix}C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}O_2\\C_{12}H_5O_2\end{matrix}\right\}[S_2O_4]$ verlangt 57,53 pC. C und 4,10 pC. H. Ihre Eigenschaften aber sprechen für die erstere Formel. Die Verbindung ist neutral; sie ist in heifsem Wasser sehr wenig löslich und in kalter Natronlauge ganz unlöslich; kochende Natronlauge dagegen löst sie allmälig auf, unter Spaltung in ihre Bildner, in Oxysulfobenzid und Essigsäure; wird die klar gewordene Lösung nachher mit Säure übersättigt, so scheidet sich regenerirtes Oxysulfobenzid in seiner characteristischen Krystallform aus und die Essigsäure ist durch den Geruch deutlich wahrzunehmen.

Nitrooxysulfobenzid, $\left[C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\NO_4\end{matrix}\right\}O_2\right]_2[S_2O_4]$. — Salpetersäure von jeder Concentration wirkt in der Hitze nitrirend

auf Oxysulfobenzid ein. Die Bildung des Nitroproductes von der angegebenen Zusammensetzung ist auf folgende Art bewerkstelligt.

Oxysulfobenzid wird in viel Salpetersäure von 1,2 bis 1,3 sp. G. eingetragen und auf dem Wasserbade gelinde erhitzt. Wenn der Kolbeninhalt 70 bis 80^0 C. warm geworden ist, wird die Lösung klar und braun von Farbe. Im Zeitraum von einigen Minuten erfolgt die Nitrirung nun rasch, rothe Dämpfe entwickeln sich in grofser Menge und die ganze Masse gesteht zu einem dicken Brei von gelblichen Krystallschüppchen. Es wird nun noch eine halbe Stunde fort digerirt und nachher stark mit Wasser verdünnt, die Krystallmasse auf ein Filter gebracht und gründlich mit heifsem Wasser gewaschen. Pikrinsäure und verwandte Spaltungsproducte, die sich in kleiner Menge dabei gebildet haben, werden so entfernt. Das schwer lösliche Nitroxysulfobenzid bleibt rein zurück. Dasselbe wurde zwischen Fliefspapier abgeprefst und im Luftbade über 100^0 getrocknet. Seine Analyse gab folgende Zahlen :

I. 0,3272 Grm. der Substanz gaben mit Kupferoxyd, chromsaurem Blei und vorgelegtem Cu im Sauerstoffstrom verbrannt 0,510 CO_2 = 0,139 C und 0,079 HO, entsprechend 0,0087 H.

II. 0,486 Grm. Substanz mit Aetzkalk im Sauerstoffstrom oxydirt, in ClH gelöst und BaCl gefällt gaben 0,3428 $BaOSO_3$; entsprechend 0,0461 S.

Die Formel $[C_{12}H_3 . NO_4 . HO_2]_2[S_2O_4]$

	verlangt		gefunden I.	gefunden II.
C	144	42,36	42,40	—
H	8	2,36	2,65	—
S	32	9,40	—	9,50.

Das Nitrooxysulfobenzid ist unlöslich in Wasser und wenig löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Es besitzt eine weifse, in's Gelbe spielende Farbe und krystallisirt aus Alkohol in mikroscopisch kleinen rhombischen Tafeln. Alka-

lien und deren kohlensaure Salze nehmen es mit Leichtigkeit auf und bilden damit tief gelbroth gefärbte Lösungen, welche, wie Pikrinsäure, stark färben. Die Kohlensäure wird davon energischer ausgetrieben als von Oxysulfobenzid. Ueberhaupt zeigen ihre Salze zur Genüge, dafs dem Oxysulfobenzid durch den Eintritt von $2(NO_4)$ ein schärfer ausgeprägter saurer Character beigesellt worden ist. Die Alkalisalze sind ohne Ausnahme leicht löslich in Wasser, ebenso die Erdalkalisalze. Die Schwermetallsalze sind mehr oder weniger schwer löslich in Wasser und krystallinisch. Der Umstand, dafs alle Salze 2 Aeq. Metall enthalten, zeigt deutlich, wie der Eintritt von Untersalpetersäure in den Atomcomplex den sauren Character verschärft hat.

Nitrooxysulfobenzid-Baryum, $\left[C_{12}\begin{Bmatrix}H_3\\NO_4\\Ba\end{Bmatrix}O_2\right]_2[S_2O_4]$. — Zu seiner Darstellung wurde in die heifse wässerige Lösung von Barythydrat Nitroxysulfobenzid eingetragen und nachher in der kochenden Lösung der überschüssige Baryt mit Kohlensäure gefällt, vom kohlensauren Baryt abfiltrirt und über freiem Feuer, zuletzt auf dem Wasserbade concentrirt. Das Barytsalz schied sich in krystallinischen Krusten aus. Dieselben wurden auf dem Wasserbade und völlig im Luftbade bei 110° getrocknet und der Analyse unterworfen.

I. 0,4845 Grm. der Substanz mit chromsaurem Blei und vorgelegtem Kupfer, zuletzt im Sauerstoffstrom verbrannt gaben 0,5333 CO_2 = 0,1455 C und 0,072 HO = 0,008 H.

II. 0,1327 Grm. des Salzes im Platintiegel mit SO_3 und NO_5 wiederholt behandelt und geglüht gaben 0,0647 $BaOSO_3$ = 0,038 Ba.

Die Formel $\left[C_{12}\begin{Bmatrix}H_3\\NO_4\\Ba\end{Bmatrix}O_2\right]_2[S_2O_4]$

	verlangt			gefunden
C	144	30,31		30,02
H	6	1,26		1,65
Ba	137	28,84	(II.)	28,68.

Wasser löst dasselbe nicht so leicht auf wie die entsprechenden Alkaliverbindungen; in Alkohol ist es ganz unlöslich. Seine Farbe ist stark gelbroth.

Nitrooxysulfobenzid-Natrium, $\left[C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\NO_4\\Na\end{matrix}\right\}O_2\right]_2(S_2O_4)$. — Es wurde auf analoge Weise dargestellt, wie die Natriumverbindung des Oxysulfobenzids. Dem Umstande, dafs die freie Nitroverbindung in Aether schwer löslich ist, mufs es zugeschrieben werden, dafs die ausgeführte Natriumbestimmung etwas zu niedrig ausfiel.

I. 0,2485 Grm. der Substanz im Platintiegel mit Schwefelsäure behandelt und geglüht gaben 0,0853 $NaOSO_3$, entsprechend 0,0276 Na.

Obige Formel verlangt 11,9 pC. Na,
gefunden 11,1 pC. Na.

Das Salz ist sehr löslich in Wasser. Beim Eintrocknen auf dem Wasserbade hinterbleibt es, ähnlich wie das Barytsalz, in rothgefärbten Krusten zurück.

Seine wässerige Lösung mit salpetersaurem Silber versetzt schied grofse Mengen eines orange gefärbten krystallinischen Niederschlages ab. Der zuerst pulverige Niederschlag bekam zuletzt ein deutlich krystallisirtes Aussehen. Das Silbersalz ist am Lichte beständig und läfst sich ohne Zersetzung auf 90° erhitzen. Eine Silberbestimmung ergab, dem obigen Natriumgehalt entsprechend, etwas weniger Silber als die Rechnung verlangt :

$\left[C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\NO_4\\Ag\end{matrix}\right\}O_2\right]_2[S_2O_4]$ verlangt 38,98 pC.,
gefunden 37,96 pC.

Wird die Lösung des Nitrooxysulfobenzid-Natriums mit schwefelsaurem Zinkoxyd versetzt, so bleibt sie Anfangs klar und scheidet erst nachher das weifse, in kleinen Nadeln krystallisirende Zinksalz aus.

Das Kupfersalz, auf gleiche Weise erhalten, bildet einen grüngelben krystallinischen Niederschlag. — Der Bleiniederschlag, durch Versetzen mit essigsaurem Blei erhalten, ist voluminös und orangefarben.

Essigsäurechlorid wirkt wie auf die ursprüngliche Substanz, in gleicher Weise auf Nitrooxysulfobenzid ein. Das Product ist aber leichter zersetzbar, denn Natronlauge spaltet es schon bei gewöhnlicher Temperatur in Nitrooxysulfobenzid und Essigsäure.

Wasserstoff im Status nascens reducirt die Nitroverbindung mit Leichtigkeit. Ich habe die Einwirkung von Jodphosphor auf dieselbe näher verfolgt.

Jodwasserstoffsaures Amidomonooxysulfobenzid,

$\left.\begin{matrix} C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\H_2N\end{matrix}\right\} \\ C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\H_2N\end{matrix}\right\}O_2\end{matrix}\right\}[S_2O_4] . 2\,HJ$. — Zu 60 Grm. Jodphosphor, in einem geräumigen Kolben, wurden nach Lautemann's Verfahren 5 Grm. des Nitrokörpers mit wenig siedendem Wasser auf einmal eingetragen. Die Reaction war im Anfange schwach und erst beim Steigern der Temperatur auf dem Sandbade erfolgte lebhafte Einwirkung und mufste der Kolben stark geschüttelt werden, damit kein Ueberschäumen stattfand. Jodwasserstoffsäure entwich in mäfsigem Strom und der dicke Brei wurde sichtlich dünnflüssiger in dem Mafse, wie die Nitroverbindung verändert und aufgelöst ward. Nach einer halben Stunde war die Einwirkung vorüber, und die schwach braun gefärbte heifse Lösung, vom ausgeschiedenen rothen Phosphor in eine Porcellanschale abgegossen, setzte bald grofse Mengen von nadelförmigen Krystallen ab, die sich im Laufe eines halben Tages noch stark vermehrten. Die Mutterlauge wurde davon abgetropft, die Krystallmasse auf eine Gypsplatte gebracht und über Schwefelsäure gestellt. Die letzten Spuren der phosphorsäurehaltigen Mutterlauge

konnten so entfernt werden. Die Krystalle, vor Licht
geschützt, waren nach einem Tage weifs und trock
mit wenig beigemengtem Phosphor verunreinigt. Sie
in wenig warmem Wasser aufgelöst und über Schwef
gestellt. Die ausgeschiedenen halbzolllangen prisma
Krystalle, zwischen Fliefspapier abgeprefst und im L
bei 70 bis 80⁰ getrocknet, dienten zur Analyse.

I. 0,3102 Grm. der Substanz mit chromsaurem Blei und v
tem Kupfer, zuletzt im Sauerstoffstrom verbrann
0,312 CO_2, entsprechend 0,085 C und 0,0855 HO,
chend 0,0095 H.

II. 0,243 Grm. der Substanz, direct mit salpetersaürem Silbe
gaben 0,2172 AgJ, entsprechend 0,1174 J.

Die Formel $\left.\begin{matrix} C_{12}\left\{\begin{matrix} H_4 \\ H_2N \end{matrix}\right\} \\ C_{12}\left\{\begin{matrix} H_4 \\ H_2N \end{matrix}\right\}O_2 \end{matrix}\right\}[S_2O_4] \cdot 2\,HJ$

	verlangt		gefunden I.	gefunden II.
C	144	27,70	27,40	—
H	14	2,70	3,06	—
J	254	48,80	—	48,30.

Die Verbindung wäre demnach jodwasserstoffsaures
monooxysulfobenzid. Sie ist sehr löslich in Wasser u
kohol, verträgt eine Temperatur von 90 bis 100⁰
Zersetzung, am Lichte jedoch wird allmälig Jod ausg
den. Wird zur concentrirten wässerigen Lösung Natr
gesetzt, so scheidet sich die freigewordene Basis als
Niederschlag aus. Derselbe bräunt sich schnell an d
und löst sich in mehr Wasser leicht auf.

Die Zusammensetzung, welche ich gemäfs den gefu
Werthen der Verbindung unterschiebe, läfst nicht w
greifen, warum nicht auch das zweite Wasserstoffsu
der Reduction erlegen ist. Vielleicht liegt der Gr
der unsymmetrischen Lagerung der beiden Untersalpete
gruppen im Nitroxysulfobenzid selbst. Ist die Subs

nur in einem Phenyl erfolgt, dann ist das Vorhandensein von noch einem Hydroxyl im Amidoproduct eher verständlich.

Nascirende Jodwasserstoffsäure scheint nur dann das Wasserstoffsuperoxyd im Phenylkörper zu reduciren, wenn leichter reducirbare Atomgruppen neben ihnen gelagert sind, vorzugsweise NO_4.

Ich erinnere hier an die Thatsachen, dafs sowohl Phenol wie Salicylsäure und das oben beschriebene Oxysulfobenzid durch Jodphosphor nicht verändert werden, dafs aber, sobald Untersalpetersäure in die Verbindung eingetreten ist, die Reduction sich auch auf das Hydroxyl erstreckt, wie die Bildung des Pikrammoniumjodids aus Pikrinsäure (diese Annal. CXXV, 1) evident beweist.

Im vorliegenden Fall ist nur ein Hydroxyl durch Wasserstoff ersetzt worden, und daher der Rückschlufs, wie ich glaube, einigermafsen gerechtfertigt, dafs die Nitrirung des Oxysulfobenzids in den angegebenen Verhältnissen nur in einem Phenyl erfolgt. Dem Nitro- und dem Amidokörper kämen demnach folgende Formeln zu :

$$\text{I.}\quad \left.\begin{matrix} C_{12}\left\{\begin{matrix} H_8 \\ NO_4 \\ NO_4 \end{matrix}\right\}O_2 \\ C_{12}H_6O_2 \end{matrix}\right\}[S_2O_4]$$

$$\text{II.}\quad \left.\begin{matrix} C_{12}\left\{\begin{matrix} H_8 \\ H_2N \\ H_2N \end{matrix}\right. \\ C_{12}H_6O_2 \end{matrix}\right\}[S_2O_4] \cdot 2\,HJ.$$

Das Amidomonooxysulfobenzid ist wegen seiner leichten Zersetzbarkeit zur vollständigen Entscheidung dieser Frage nicht geeignet und bleibt diese daher noch eine offene.

Englische Schwefelsäure löst Oxysulfobenzid bei gewöhnlicher Temperatur ohne tiefer greifende Zersetzung auf, beim Erhitzen dagegen tritt eine Spaltung ein, wie diefs Gerike bei dem analog constituirten Sulfobenzid gleichfalls beobachtet hat. Letzteres liefert Phenylschwefelsäure, das Oxysulfobenzid erleidet analoge Zersetzung. Eine Barytbestimmung des

dargestellten Barytsalzes ergab 23 pC. Ba. Oxyphenylschwefelsaurer Baryt verlangt 28 pC. und das saure Salz der Oxyphenylendisulfonsäure erfordert 21 pC. Es ist wahrscheinlich, dafs der Ueberschufs der Schwefelsäure bei der hohen Temperatur einen Theil der Monosulfonsäure in Disulfonsäure verwandelt hat.

Gegen Reductionsmittel zeigt sich Oxysulfobenzid völlig indifferent. Natriumamalgam in heifser wässeriger Lösung, Zink und Salzsäure, Jodphosphor, phosphorige Säure sind ohne Einwirkung darauf geblieben.

Fünffach-Chlorphosphor wirkt bei einer Temperatur von 150° unter starker Salzsäureentwickelung darauf ein. Die entstehenden Producte habe ich nicht weiter untersucht.

Die vorliegenden Thatsachen sind hinreichend, um über die Constitution des Oxysulfobenzids und seiner Derivate Klarheit zu gewinnen. Dasselbe ist als ein Oxyaceton der Schwefelsäurereihe $\left.\begin{matrix} C_{12}\left\{\begin{matrix} H_4 \\ HO_2 \end{matrix}\right. \\ C_{12}\left\{\begin{matrix} H_4 \\ HO_2 \end{matrix}\right. \end{matrix}\right\}[S_2O_4]$ d. h. ein Derivat der zweibasischen Schwefelsäure aufzufassen, deren beide extraradicale Sauerstoffatome durch Oxyphenyl ersetzt sind. Das Wasserstoffsuperoxyd in jedem Phenyl giebt der sonst neutralen Verbindung einen ähnlich sauren Character, wie im Phenol der ganzen Gruppe.

Die Bildungsweise des Körpers selbst zeigt deutlich, wie im Phenol neben dem Wasserstoff des Hydroxyls ein zweites Wasserstoffatom leicht ersetzbar ist durch Säurereste.

Man ersieht, dafs es von der Art der Einwirkung und der Natur der betheiligten Substanzen abhängt, ob der Wasserstoff des Hydroxyls oder der zunächst angelagerte im Phenyl weggenommen wird.

Der richtigst formulirte Ausdruck der Phenylsäure ist demzufolge schon von Kolbe und Lautemann*) dargelegt worden und zwar in der Formel $\left(C_{12}\begin{cases}H_4\\HO_2\end{cases}\right).H$.

In dem einen Fall der Vertretung entstehen Salze und ätherartige Verbindungen, wie im Natriumphenylat, phosphorsauren und essigsauren Phenyloxyd, im anderen Falle Körper von gröfster Beständigkeit, als da sind Oxyphenylschwefelsäure, Salicylsäure, Oxysulfobenzid.

Leipzig den 31. August 1867.

LVIII. Ueber Diamidobenzol;

von Dr. *Fr. Gauhe.*

Seitdem Lautemann (diese Annalen CXXV, 1) gezeigt hat, wie leicht die Trinitrophenylsäure durch Behandlung mit nascirendem Jodwasserstoff sich in die sauerstofffreie Basis, das Pikramin (Triamidobenzol), umwandelt, liegt die Frage nahe, wie sich unter gleichen Bedingungen die Dinitrophenylsaure verhält. Die Beantwortung dieser Frage war für mich noch von besonderem Interesse dadurch, dafs ich vor Kurzem auf Veranlassung von Herrn Prof. Kolbe die Versuche Lautemann's zu wiederholen und den Angaben des Dr. Heintzel gegenüber zu constatiren Gelegenheit hatte, dafs jene Lautemann'sche Base wirklich sauerstofffrei ist (Journal f. pract. Chem. CI, 303), und weil nun weiter zu untersuchen war, ob auch die Dinitrophenylsäure eine sauerfreie Base liefern würde.

*) Diese Annalen CXV, 180, und: das chemische Laboratorium der Universität Marburg S. 168, von H. Kolbe, 1865, Braunschweig, Fr. Vieweg u. Sohn.

Meine Vermuthung, dafs sich hierbei eine Verbindung von der Zusammensetzung des Diamidobenzols bilden werde, habe ich bestätigt gefunden.

Die zu den nachstehend beschriebenen Versuchen verwandte Dinitrophenylsäure habe ich nach einem unlängst von Professor Kolbe aufgefundenen Verfahren dargestellt, welches die Verbindung leicht rein und in reichlicher Menge liefert, nämlich auf folgende Weise.

In einem geräumigen Gefäfse werden 50 Grm. krystallisirte Phenylsäure mit 500 Grm. Wasser innig gemischt und das milchweifse Flüssigkeitsgemisch mit 275 Grm. käuflicher Salpetersäure von 1,38 spec. Gewicht unter Umschwenken vermischt. Sofort tritt Bräunung desselben und gelinde Erhitzung ein. Gewöhnlich mufs das Ganze von aufsen noch etwas erwärmt werden, bis gelindes Aufschäumen eintritt. Von da an setzt sich die Reaction von selbst fort und ist unter lebhafter Gasentwickelung nach zehn Minuten beendigt.

Nach dem Erkalten zeigt sich die inzwischen heller gewordene Flüssigkeit mit braungelben Krystallen erfüllt, welche gröfstentheils Dinitrophenylsäure sind. Die durch Filtriren von der Mutterlauge getrennte Dinitrophenylsäure ist durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heifsem Wasser leicht zu reinigen.

Um mich von der Reinheit derselben zu überzeugen, habe ich den Kohlenstoff und Wasserstoff darin bestimmt.

0,3155 Grm. im Exsiccator getrocknet gaben 0,449 Kohlensäure und 0,0715 Wasser; 39,8 pC. Kohlenstoff und 2,5 pC. Wasserstoff entsprechend. — 0,370 gaben 0,529 Kohlensäure und 0,0855 Wasser = 38,9 pC. Kohlenstoff und 2,1 pC. Wasserstoff.

Die Dinitrophenylsäure enthält 39,1 pC. Kohlenstoff und 2,2 pC. Wasserstoff.

Zur Umwandlung in Diamidobenzol wurden 11 Grm. reiner Dinitrophenylsäure mit 100 Grm. Wasser gekocht und

die siedende Lösung zugleich mit dem ungelöst gebliebenen geschmolzenen Theil der Säure auf 120 Grm. Jodphosphor (100 Grm. Jod und 20 Grm. Phosphor enthaltend) gegossen.

Nach kurzer Zeit beginnt eine heftige Reaction, die Flüssigkeit kommt in lebhaftes Sieden und färbt sich tief dunkelbraun. Wenn die heftige Reaction vorüber und Jodwasserstoff in beträchtlicher Menge entwichen ist, wird die Flüssigkeit unter gleichzeitiger Entwickelung von Phosphorwasserstoff farblos und erstarrt nach kurzer Zeit zu einem Brei von weifsen Krystallnadeln.

Nach dem Abtropfenlassen wurden dieselben einige Male mit Aetheralkohol gewaschen, dann zwischen Gypsplatten geprefst und aus wenig absolutem Alkohol umkrystallisirt. Die so erhaltenen weifsen, im Vacuum über Kalk und Schwefelsäure getrockneten Krystalle wurden analysirt.

Jodwasserstoffsaures Diamidobenzol.

0,3355 Grm. Substanz gaben 0,2390 Kohlensäure und 0,0940 Wasser.

0,5980 Grm. Substanz gaben 0,7670 Jodsilber.

0,4245 Grm. Substanz gaben 0,2250 Platin aus Ammoniumplatinchlorid

Die Formel $\left.\begin{matrix}C_{12}H_4\\H_6\end{matrix}\right\}N_2J_2$

	verlangt		gefunden
C_{12}	72	19,8	19,5
H_{10}	10	2,7	3,1
N_2	28	7,7	7,5
J_2	254	69,8	69,5
	364	100,0	99,5.

Neutrales schwefelsaures Diamidobenzol :

$$\left.\begin{matrix}C_{12}H_4\\H_6\end{matrix}\right\}N_2O_2, S_2O_6 + 4\text{ aq.}$$

Die Substanz wurde erhalten durch Vermischen einer concentrirten wässerigen Lösung von jodwasserstoffsaurem Diamidobenzol mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure.

Sie krystallisirt im Exsiccator über Kalk und Schwefelsäure in schönen, prachtvoll ausgebildeten rhombischen Tafeln. Das Salz zersetzt sich beim längeren Verweilen in der Mutterlauge.

0,2387 Grm. der lufttrockenen Verbindung verloren bei 100° C. 0,0351 Wasser, entsprechend 4 Aeq.

Auf $\left.\begin{matrix}C_{12}H_4\\H_6\end{matrix}\right\}N_2O_2, S_2O_6 + 4$ aq.

	berechnet	gefunden
4 HO	14,9	14,7.

1,1670 Grm. der lufttrockenen Substanz verloren im Luftpumpenexsiccator über Schwefelsäure 0,0455 Wasser, entsprechend 1 Aeq.

	gefunden
Auf 1 Aeq. Wasser berechnet	
3,7	3,9.

Die im Exsiccator getrocknete Substanz enthält somit noch 3 Aeq. Krystallwasser.

0,1710 Grm. dieser Substanz gaben 0,1930 Kohlensäure und 0,0895 Wasser.

0,1615 Grm. gaben ferner 0,1655 schwefelsauren Baryt.

Die Formel $\left.\begin{matrix}C_{12}H_4\\H_6\end{matrix}\right\}N_2O_2, S_2O_6 + 3$ aq.

	verlangt		gefunden
C_{12}	72	30,9	30,8
H_{13}	13	5,6	5,8
N_2	28	12,0	—
S_2	32	13,8	14,0
O_{11}	[illegible]	37,7	—
	233	100,0.	

Chlorwasserstoffsaures Diamidobenzol,

$$\left.\begin{matrix}C_{12}H_4\\H_6\end{matrix}\right\}N_2Cl_2.$$

Diese Verbindung wurde durch Fällen des jodwasserstoffsauren Salzes in concentrirter wässeriger Lösung mit starker Salzsäure erhalten und durch Auswaschen mit starker Salzsäure gereinigt. Sie läfst sich indessen auf diese Weise

nicht vollkommen jodfrei erhalten, und es giebt die Analyse deshalb stets einen etwas zu geringen Chlorgehalt. Sie krystallisirt in weifsen glänzenden Nadeln.

0,2865 Grm. Substanz, im Exsiccator über Kalk und Schwefelsäure getrocknet, gaben 0,4460 Chlorsilber.

Berechnet Chlor	Gefunden Chlor
39,2	38,5.

Die Salze des oben besprochenen Diamidobenzols sind im Allgemeinen wenig beständig und zersetzen sich theilweise beim längeren Liegen an der Luft. Mit saurem chromsaurem Kali oder Eisenchlorid zusammengebracht erzeugen die geringsten Spuren der Substanz tief dunkelroth gefärbte Lösungen. Diese Lösungen zersetzen sich beim Stehen an der Luft unter Abscheidung schmutzig brauner Flocken. Der Versuch, die freie Basis durch Zufügen freien Alkali's aus den wässerigen Lösungen der Salze des Diamidobenzols abzuscheiden, gelingt nicht, da diese Lösungen unter sofortiger Oxydation sich braunroth färben und nach kurzer Zeit schmutzige, dunkelbraun gefärbte Flocken absetzen. Versucht man, die Salze des Diamidobenzols mit Kalihydrat zusammenzuschmelzen, so wird die Substanz ebenfalls unter Schwärzung und starker Ammoniakentwickelung vollkommen zerstört.

Diese characteristischen Merkmale unterscheiden die obige Verbindung aufs Deutlichste von den beiden bekannten, damit isomeren Phenylendiaminen, die sehr beständig sind, sich leicht im freien Zustand darstellen lassen, einen constanten Schmelz- und Siedepunkt haben und leicht Brom- und Nitrosubstitutionsproducte liefern.

Leipzig, im August 1867.

LIX. Ueber Nitrooxyphenylschwefelsäure und Dichloroxyphenylschwefelsäure;

von *H. Kolbe* und *F. Gauhe.*

Es ist uns nach mehreren vergeblichen Versuchen gelungen, Untersalpetersäure und Chlor direct in die Oxyphenylschwefelsäure einzuführen. Zu unseren Versuchen diente das wasserfreie trockene Kalisalz der Oxyphenylschwefelsäure, zu dessen Darstellung wir unmittelbar das Rohproduct verwandten, welches man durch mehrstündiges Erhitzen einer Mischung gleicher Gewichtstheile englischer Schwefelsäure und krystallisirter Phenylsäure auf 100° C. erhält, und welches nach dem Erkalten eine feste krystallinische Masse bildet.

Zur Darstellung des nitrooxyphenylschwefelsauren Kali's wurde ein Gewichtstheil des trockenen fein gepulverten Kalisalzes mit der gleichen Gewichtsmenge Kalisalpeter innig zusammengerieben und das Gemisch in einer geräumigen Porcellanschale mit verdünnter Schwefelsäure übergossen, welche eben so viel englische Schwefelsäure enthält als das Gewicht des Salpeters beträgt, mit der fünffachen Menge Wasser verdünnt. Das Ganze wird gut durchgerührt und in der Schale auf einem Gasofen so lange erhitzt, bis eine Gasentwickelung beginnt. Die Schale wird dann vom Feuer genommen und die Reaction beendigt sich in kurzer Zeit von selbst, wobei verhältnifsmäfsig nur wenig rothe Dämpfe von Untersalpetersäure auftreten.

Gleich zu Anfang der Einwirkung scheidet sich eine gelbe krystallinische Substanz aus, deren Menge mehr und mehr zunimmt, so dafs zuletzt das Ganze in eine gelbe breiige Masse verwandelt ist. Diese gelben Krystalle sind mononitrooxyphenylschwefelsaures Kali. Da dieses Salz in

Wasser viel weniger löslich ist als Salpeter und schwefelsaures Kali, so gelingt es leicht, dasselbe nach Behandlung mit absolutem Alkohol oder Aether, zur Entfernung der beigemengten öligen Nitrophenylsäure, durch wiederholtes Umkrystallisiren rein zu erhalten.

Obwohl bei obiger Darstellung so viel Salpeter und Schwefelsäure angewandt ist, dafs die Oxyphenylschwefelsäure in Dinitrooxyphenylschwefelsäure hätte verwandelt werden können, so entsteht doch nur die Mononitrosäure. Bei Anwendung von weniger Salpeter wird die Ausbeute an jenem nitrirten Kalisalze geringer. Obige Verhältnisse sind durch zahlreiche Versuche als die günstigsten ermittelt worden.

Hierbei ist ferner zu beachten, dafs die Oxyphenylschwefelsaure, deren Kalisalz zur Darstellung des nitrooxyphenylschwefelsauren Kali's dienen soll, nach der oben gegebenen Vorschrift bereitet sein mufs. Wenn man das Gemisch von Phenylsäure und Schwefelsäure nicht längere Zeit auf 100° C. erhitzt, sondern die bei gewöhnlicher Temperatur bereitete rohe flüssige Oxyphenylschwefelsäure verwendet und durch das Bleisalz in ihr Kalisalz überführt, so erhält man daraus, wie unlängst Herr Armstrong im hiesigen Laboratorium gefunden hat, bei Behandlung mit Salpeter und Schwefelsäure statt des nitrooxyphenylschwefelsauren Kali's eine dunkelbraune dicke Flüssigkeit, woraus sich nur äufserst wenig nitrooxyphenylschwefelsaures Kali absetzt; ein weiterer Beweis für die Annahme, dafs Phenylsäure und Schwefelsäure je nach Umständen zwei isomere verschiedene Sulfosäuren liefern.

Das reine Kalisalz krystallisirt in gelben sternförmig gruppirten Nadeln, ist in heifsem Wasser leicht, in kaltem Wasser schwerer löslich.

Im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet gaben 0,3465 Grm. desselben mit chromsaurem Blei und vorgelegtem metallischem Kupfer verbrannt 0,352 Kohlensäure und 0,059 Wasser.

0,3045 Grm. gaben 0,281 schwefelsauren Baryt.

0,3345 Grm. gaben 0,1145 schwefelsaures Kali.

0,7995 Grm. lieferten 34,6 CC. Stickgas von 0° C. unter 760mm Druck.

Die Formel $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\HO_2\\NO_4\end{matrix}\right\}[S_2O_4]O \cdot KO$

	verlangt		Gefunden
C_{12}	72	28,0	27,7
H_4	4	1,6	1,9
N	14	5,4	5,4
S_2	32	12,5	12,7
K	39	15,2	15,2
O_{12}	96	37,3	—
		100,0.	

Nitrooxyphenylschwefelsäure,

$$C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\HO_2\\NO_4\end{matrix}\right\}[S_2O_4]O \cdot HO.$$

Die freie Säure wird durch Behandeln des Kalisalzes mit der äquivalenten Menge verdünnter Schwefelsäure, Abdampfen zur Trockne und Ausziehen des Rückstandes mit absolutem Alkohol erhalten. Sie scheidet sich nach dem Verdampfen des Alkohols, zuletzt im Exsiccator, in farblosen kurzen, wetzsteinförmigen Krystallen ab, die an der Luft unter Wasseranziehung zerfliefsen.

Mit Schwefelammonium behandelt verwandelt sie sich in eine weifse, schwer krystallisirbare, beim Abdampfen an der Luft unter theilweiser Zersetzung sich braunroth färbende Substanz, welche wahrscheinlich die Amidosäure $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\HO_2\\NH_2\end{matrix}\right\}[S_2O_4]O \cdot HO$ ist.

Die Nitrooxyphenylschwefelsäure giebt, wie die analog constituirte Salicylsäure und Milchsäure, zwei Reihen von Salzen, deren eine nach der allgemeinen Formel :

$C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\RO_2\\NO_4\end{matrix}\right\}[S_2O_4]O.RO$, die andere nach der Formel

$C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\HO_2\\NO_4\end{matrix}\right\}[S_2O_4]O.RO$ zusammengesetzt ist. Salze der ersten Reihe krystallisiren aus den neutralen oder alkalischen Lösungen, die der zweiten Reihe aus sauren Flüssigkeiten.

Nitrooxyphenylschwefelsaures Kupferoxyd,

$$C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\HO_2\\NO_4\end{matrix}\right\}[S_2O_4]O.CuO.$$

Dieses Salz wird erhalten durch Erhitzen von gefälltem Kupferoxyd mit überschüssiger Nitrooxyphenylschwefelsäure; es hinterbleibt beim Eindampfen der Lösung als gelbgrüne, schwer und undeutlich krystallisirende Masse.

0,3290 Grm. Substanz, bei 100° C. getrocknet, gaben 0,0540 Grm. im Wasserstoffstrom geglühtes Kupfersulfür.

	Nach obiger Formel berechnet	gefunden
Cu	12,7	13,1

Nitrooxyphenylschwefelsaures Bleioxyd,

$$C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\HO_2\\NO_4\end{matrix}\right\}[S_2O_4]O.PbO.$$

Man erhält diese Verbindung analog der vorigen durch Kochen von kohlensaurem Bleioxyd mit überschüssiger Nitrooxyphenylschwefelsäure. Sie krystallisirt in kurzen dicken gelben Nadeln. Dieses Salz wird indessen beim Eindampfen leicht basisch, weshalb die Analyse stets einen Ueberschufs an Bleioxyd ergiebt.

0,2550 Grm. Substanz, bei 100° C. getrocknet, lieferten 0,1850 schwefelsaures Bleioxyd.

	Berechnet	Gefunden
Pb	32,2	36,1

Das 2 Aequivalente Blei enthaltende Salz verlangt einen Bleigehalt von 49 pC.

Baryumnitrooxyphenylschwefelsaurer Baryt,

$$C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\BaO_2\\NO_4\end{matrix}\right\}[S_2O_4]O\ BaO.$$

Man erhält diese Verbindung sowohl durch Kochen der freien Säure mit kohlensaurem Baryt, als auch durch Neutralisiren der freien Säure mit Aetzbaryt und Fällen des Barytüberschusses mit Kohlensäure. Es hinterbleibt beim Abdampfen in orangerothen kleinen undeutlichen Krystallen, die ihr Krystallwasser beim Trocknen sehr schwer verlieren.

0,2560 Grm. des bei 170 bis 180° C. getrockneten Salzes gaben 0,1670 schwefelsauren Baryt.

	Berechnet	Gefunden
Ba	38,7	38,4

Die bei 100° C. getrocknete Verbindung enthält noch 4 Aequivalente Krystallwasser. Denn:

I. 0,2505 Grm. dieser Substanz gaben 0,1490 schwefelsauren Baryt.

II. 0,2680 Grm. Substanz gaben ferner 0,1700 schwefelsauren Baryt.

Die Formel $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\BaO_2\\NO_4\end{matrix}\right\}[S_2O_4]O\,.\,BaO + 4\ aq.$

	verlangt	Gefunden I.	Gefunden II.
Ba	35,1	35,0	35,0

Ammoniumnitrooxyphenylschwefelsaures Ammoniak,

$$C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\NH_4O_2\\NO_4\end{matrix}\right\}[S_2O_4]O\,.\,NH_4O.$$

Versetzt man eine wässerige Lösung der freien Nitrooxyphenylschwefelsäure mit überschüssigem Ammoniak, so krystallisirt diese Verbindung beim Eindampfen der Lösung in bräunlichgelben Prismen aus. Das Salz ist in Wasser leicht löslich.

0,2800 Grm. der bei 100° C. getrockneten Verbindung gaben beim Auflösen mit Salzsäure und Abdampfen mit Platinchlorid 0,2130 Platin aus Ammoniumplatinchlorid.

	Verlangt	Gefunden
NH_4	14,2	13,9

Dichloroxyphenylschwefelsäure.

Man erhält das Kalisalz dieser Säure leicht durch ein ähnliches Verfahren, wie vorhin bei der Darstellung des nitrooxyphenylschwefelsauren Kali's vorgeschrieben ist. Zehn Gewichtstheile des trockenen Kalisalzes der auf oben angegebene Weise bereiteten rohen Oxyphenylschwefelsäure werden mit 3 Theilen chlorsauren Kali's innig gemengt, und die Mischung in einer Porcellanschale mit 22 Theilen roher käuflicher Salzsäure unter Umrühren übergossen. Es erfolgt bald eine Reaction, ohne dafs man nöthig hat, das Gefäfs zu erwärmen, und nach kurzer Zeit hat sich die Flüssigkeit in eine breiartige Krystallmasse verwandelt. Bei Anwendung gröfserer Mengen, sowie bei zu lebhafter Reaction mufs diese durch Eintauchen der Schale in kaltes Wasser gemäfsigt werden.

Zur Reindarstellung des Salzes wird die durch Filtriren von der Mutterlauge möglichst befreite Krystallmasse zuerst mit etwas absolutem Alkohol oder Aether gewaschen, um beigemengte Chlorphenylsäuren zu trennen, und hernach aus heifsem Wasser mehrmals umkrystallisirt. Aus der ersten Mutterlauge läfst sich durch Eindampfen und weitere gleiche Behandlung des auskrystallisirten Salzes noch mehr gewinnen.

Dieses *dichloroxyphenylschwefelsaure Kali* $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_2\\HO_2\\Cl_2\end{matrix}\right\}[S_2O_4]O.KO$ krystallisirt in weifsen glänzenden Schuppen, ist in heifsem Wasser leicht, weniger in kaltem Wasser löslich.

0,2885 Grm. der bei 100° C. getrockneten Substanz gaben beim Erhitzen mit Salpetersäure und salpetersaurem Silberoxyd in einer hermetisch verschlossenen Glasröhre 0,297 Chlorsilber. Die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit wurde zur Entfernung des

überschüssigen Silbers mit Salzsäure versetzt, filtrirt und mit Chlorbaryum gefällt. Hierbei wurden 0,2410 schwefelsaurer Baryt erhalten.

0,3710 Grm. mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt gaben 0,3485 Kohlensäure und 0,041 Wasser.

0,2885 Grm. Substanz gaben 0,072 schwefelsaures Kali.

0,3195 Grm. gaben 0,099 schwefelsaures Kali.

Hieraus berechnet sich folgende Zusammensetzung :

	Verlangt		Gefunden	
C_{12}	72	25,6	25,6	—
H_2	3	1,1	1,2	—
Cl_2	71	25,3	25,5	—
S_2	32	11,4	11,5	—
K	39	13,9	13,6	13,9
O_8	64	22,7	—	—
	281	100,0.		

Dichloroxyphenylschwefelsäure,

$$C_{12}\left\{\begin{matrix}H_2\\HO_2\\Cl_2\end{matrix}\right\}[S_2O_4]O \cdot HO.$$

Wir haben sie aus dem Kalisalze auf dieselbe Weise, wie oben die Nitrooxyphenylschwefelsäure, dargestellt. Sie krystallisirt im Vacuum über Schwefelsäure in farblosen rhombischen Tafeln oder Säulen, und zerfliefst an der Luft leicht unter Anziehung von Wasser. Sie giebt gleich der Nitrooxyphenylschwefelsäure zwei Reihen von Salzen, aus sauren Lösungen solche mit einem Aequivalent Metall und aus neutralen Lösungen solche, welche zwei Aequivalent Metall enthalten.

Baryumdichloroxyphenylschwefelsaurer Baryt,

$$C_{12}\left\{\begin{matrix}H_2\\BaO_2\\Cl_2\end{matrix}\right\}[S_2O_4]O \cdot BaO + 4\,aq.$$

Entsteht beim Kochen der wässerigen Lösung der freien Säure mit Barytwasser. Nachdem der überschüssige Baryt durch Kohlensäure gefällt und die heifs filtrirte Flüssigkeit durch Eindampfen hinreichend concentrirt ist, setzt sich jenes Salz in weifsen Krystallkrusten ab.

0,3665 Grm. bei 100° C. getrockneter Substanz gaben 0,207 schwefelsauren Baryt, 33,2 pC. Baryum entsprechend. Obige Formel verlangt 33,1 pC. Baryum.

Leipzig, im August 1867.

Untersuchungen über einige Derivate der Zimmtsäure;

von *Carl Glaser.*

Zweite Abhandlung.

(Am 5. Juni 1867 der belgischen Academie mitgetheilt.)

In einer ersten Abhandlung über denselben Gegenstand*) habe ich, unter Vorausschickung der theoretischen Gesichtspunkte, die mich bei diesen Untersuchungen leiteten, einige neue Abkömmlinge der Zimmtsäure beschrieben. Es wurde daselbst die Bildung zweier isomeren Phenylmonobromacrylsäuren durch Entziehung von Bromwasserstoff aus dem Bibromid der Phenylacrylsäure (Zimmtsäure) nachgewiesen, sowie die Reactionen erwähnt, die bei Einwirkung des Broms auf die Phenylpropionsäure (Hydrozimmtsäure) stattfinden; je nach den dabei angewendeten Gewichts- und Temperaturverhältnissen wurden mono- und bigebromte Substitutionsproducte der Phenylpropionsäure erhalten, oder aber eine Rückbildung dieser letzteren Säure in Phenylacrylsäure beobachtet.

Ich habe in Nachfolgendem die Ergebnisse meiner weiteren Untersuchungen über die Zimmtsäure niedergelegt. Durch Addition von unterchloriger und unterbromiger Säure zu der ungesättigten Phenylacrylsäure konnte dieselbe in *substituirte Phenylmilchsäuren* umgewandelt werden; durch

---

*) Diese Annalen CXLIII, 325.

Ersetzung des Haloïds dieser Säuren durch Wasserstoff entsteht hieraus die *Phenylmilchsäure*, durch Entziehung von Chlor- oder Bromwasserstoff die *Phenyloxyacrylsäure*. In den neu gebildeten hydroxylhaltigen Säuren habe ich endlich diese Gruppe durch Haloïde ersetzt und auf diese Weise folgende Reihe von Säuren erhalten :

$C_6H_5 . C_3H_3O_2$	Phenylacrylsäure (Zimmtsäure)
$C_6H_5 . C_3H_3(ClHO)O_2$	Phenylchlormilchsäure
$C_6H_5 . C_3H_3(BrHO)O_2$	Phenylbrommilchsäure
$C_6H_5 . C_3H_3(Cl_2)O_2$	Phenylbichlorpropionsäure
$C_6H_5 . C_3H_3(Br_2)O_2$	Phenylbibrompropionsäure
$C_6H_5 . C_3H_3(ClBr)O_2$	Phenylchlorbrompropionsäure
$C_6H_5 . C_3H_3(H_2O)O_2$	Phenylmilchsäure
$C_6H_5 . C_3H_3(HCl)O_2$	Phenylchlorpropionsäure
$C_6H_5 . C_3H_3(HBr)O_2$	Phenylbrompropionsäure
$C_6H_5 . C_3H_3(HJ)O_2$	Phenyljodpropionsäure
$C_6H_5 . C_3H_3(O)O_2$	Phenyloxyacrylsäure

Ich gehe nun zunächst zur Beschreibung der Bildungsweisen und Eigenschaften dieser neuen Körper über; die atomistische Constitution derselben ist natürlich von der Structur der Zimmtsäure abhängig. Da die bis jetzt erhaltenen Resultate meiner Arbeiten dazu vielleicht neue Anhaltspunkte liefern, so mögen am Schlusse dieser Abhandlung einige hierauf bezügliche Bemerkungen Platz finden.

I. *Phenylchlormilchsäure*, $C_9H_9ClO_3$.

Carius *) hat vor einiger Zeit gefunden, dafs die s. g. ungesättigten oder lückenhaften Verbindungen die Fähigkeit besitzen, sich direct mit den Elementen der unterchlorigen Säure zu vereinigen; theoretische Gründe liefsen mir eine derartige Addition zur Zimmtsäure wichtig erscheinen und ich habe daher hierauf bezügliche Versuche angestellt.

*) Carius, diese Annalen CXXIV, 265.

Freie Zimmtsäure verbindet sich nur schwierig direct mit unterchloriger Säure; leichter findet eine Vereinigung der letzteren Verbindung mit zimmtsauren Alkalien statt, wie diefs Wilm *) in ähnlicher Weise für die Itaconsäure beobachtet hat. Da meine Arbeiten gröfsere Mengen des Additionsproductes erheischten und die Bereitung der Unterchlorigsäurelösungen sehr mühsam und zeitraubend ist, so habe ich eine bequemere Darstellungsmethode dieser neuen Verbindung, der *Phenylchlormilchsäure*, gesucht. Meine Versuche liefen darauf hinaus, die unterchlorige Säure in dem Mafse, als sie sich in einer Flüssigkeit bildet, mit dem zimmtsauren Salze zu vereinigen. Diese Reaction ist ausführbar durch Einwirkung des Chlors auf eine Mischung äquivalenter Mengen zimmtsauren und kohlensauren Natrons. Das Haloïd erzeugt mit dem Carbonat unterchlorige Säure, die gewissermafsen im Entstehungszustande sich mit dem zimmtsauren Salz vereinigt. Die Reaction, die gewifs einer allgemeineren Anwendung fähig ist, wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$2(\Theta_9H_7\Theta_2)Na + \Theta\Theta_3Na_2 + Cl_4 + H_2\Theta = 2(\Theta_9H_8Cl\Theta_3Na) + 2NaCl + \Theta\Theta_2.$$

Zur Darstellung der Phenylchlormilchsäure nach dieser Methode wurde folgendermafsen verfahren. In einer verdünnten Lösung von 80 Grm. krystallisirter Soda wurden unter Hülfe von Wärme 70 Grm. Zimmtsäure gelöst, die Flüssigkeit auf etwa 2 Liter verdünnt und in eine mit Eis wohl abgekühlte Woulfe'sche Flasche gegeben; durch darüber gelegte Tücher wird dieselbe vor Licht geschützt. Sobald die Temperatur der Salzlösung auf 3 bis 4^0 gesunken ist, beginnt man einen mäfsigen Chlorstrom einzuleiten. Man wendet ein Chlorgemisch von berechnetem Wirkungswerth an; ehe dasselbe erschöpft ist, bringt man von Zeit zu Zeit einen Tropfen der mit Chlor behandelten Lösung auf einen

*) Wilm, diese Annalen CXLI, 28.

Streifen violettes Lackmuspapier. Sobald die Flüssigkeit ihre alkalische Reaction verliert und stark bleichend wirkt, unterbricht man den Chlorstrom. Man giebt dann etwas schweflige Säurelösung zu, um freies Chlor und unterchlorige Säure zu zerstören, und läfst die durch einen gechlorten Kohlenwasserstoff *) milchig getrübte Flüssigkeit absetzen. Es wird hierauf ein beträchtlicher Ueberschufs von Salzsäure (circa 150 CC. käuflicher Säure) zugegeben und hierdurch etwas unzersetzte Zimmtsäure gefällt, während die leicht lösliche Phenylchlormilchsäure dadurch nicht ausgeschieden wird. Man filtrirt nach mehrstündigem Stehen von der Zimmtsäure ab, concentrirt das Filtrat durch rasches Einkochen über freiem Feuer und entzieht der erkalteten und von Neuem filtrirten Lösung das Additionsproduct durch Schütteln mit alkoholfreiem Aether. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung erhält man krystallinische Massen beinahe reiner Phenylchlormilchsäure. Fünf Operationen der Art gaben aus 350 Grm. Zimmtsäure 220 Grm. des Additionsproductes.

Die Phenylchlormilchsäure zeichnet sich durch ihre grofse Löslichkeit in Wasser aus; kochendes Wasser löst die Säure in allen Verhältnissen, und auch in kaltem Wasser ist dieselbe noch ziemlich löslich. Eine heifse mäfsig concentrirte Lösung der Phenylchlormilchsäure erfüllt sich beim Erkalten mit einer Menge feiner sechsseitiger Blättchen. Die so erhaltene lufttrockene Verbindung schmilzt bei 70 bis 80°; sie

---

*) Durch Einwirkung kochenden Wassers auf das Dibromid der Zimmtsäure entsteht ein bromhaltiges Oel, das nach Erlenmeyer (Zeitschr. f. Chemie 1863, 307) *Monobromstyrol*, C_8H_7Br ist. Dieselbe Verbindung wird durch Einwirkung von Brom auf ein Gemisch von zimmtsaurem und kohlensaurem Natron erhalten. Das oben erwähnte chlorhaltige Oel kann der Analogie der Bildung und seinen Eigenschaften nach als der entsprechende gechlorte Kohlenwasserstoff angesehen und als *Monochlorstyrol* bezeichnet werden.

enthält Krystallwasser, welches sie über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur verliert. Zur vollständigen Reinigung der Säure krystallisirt man sie zweckmäfsig ein- oder zweimal aus Chloroform; man erhält hieraus die Säure wasserfrei in Form grofser, gut ausgebildeter vierseitiger Prismen, die bei 104° schmelzen und bei der Analyse folgende Zahlen geben :

I. 0,2622 Grm. Substanz gaben 0,1819 AgCl und 0,0015 Ag.
II. 0,2444 „ „ „ 0,1693 AgCl „ 0,0019 Ag.
III. 0,2935 „ „ „ 0,2024 AgCl „ 0,0028 Ag.
IV. 0,2963 „ „ „ 0,5822 $ЄΘ_2$ „ 0,1254 $H_2Θ$.
V. 0,2034 „ „ „ 0,4007 $ЄΘ_2$ „ 0,0864 $H_2Θ$.

Hieraus berechnet sich :

	berechnet		gefunden				
			I.	II.	III.	IV.	V.
$Є_9$	108	53,86	—	—	—	53,58	53,73
H_9	9	4,49	—	—	—	4,69	4,71
Cl	35,5	17,71	17,36	17,40	17,39	—	—
$Θ_3$	48	23,94	—	—	—	—	—
	200,5	100,00.					

Der aus Wasser krystallisirten Säure kommt die Formel $Є_9H_9ClΘ_3 + H_2O$ zu, wie diefs folgende Daten ergeben.

5,6594 Grm. lufttrockener Säure verloren in einem trockenen Luftstrom bei 80° nach 12 Stunden 0,4710 Wasser oder 8,32 pC. $H_2Θ$.
Die Formel $Є_9H_9ClΘ_3 + H_2Θ$ verlangt 8,23 pC. $H_2Θ$.

Die *Phenylchlormilchsäure* ist eine sehr unbeständige Säure, die namentlich das Chlor nur sehr lose gebunden hält. Durch Einwirkung von Basen erleidet dieselbe schon in der Kälte Zersetzungen, auf welche ich in der Folge zurückkommen werde; die grofse Veränderlichkeit der Säure erlaubte mir bis jetzt nur *ein* Salz in reinem Zustande zu gewinnen : das *phenylchlormilchsaure Silber*. Beim Vermischen der Lösungen von Silbernitrat und der Phenylchlormilchsäure erhält man nach einiger Zeit einen krystallinischen Nieder-

schlag dieses Salzes, der sich bedeutend vermehrt, wenn man die freigewordene Salpetersäure mit äufserst verdünntem Ammoniak vorsichtig abstumpft; doch mufs man sich hüten, die Flüssigkeit alkalisch werden zu lassen, da sich sonst augenblicklich Chlorsilber bilden würde. Das so erhaltene und bei Lichtabschlufs getrocknete *phenylchlormilchsaure Silber*, $C_9H_8ClO_3Ag$, bildet ein weifses leichtes Pulver, das unter dem Mikroscop kleine, gut ausgebildete Prismen zeigt. Dieses Salz ist durch Licht und Wärme äufserst leicht zersetzbar; über Schwefelsäure getrocknet ergab es bei der Analyse folgende Zahlen :

1) 0,2582 Grm. Silbersalz gaben 0,0902 Ag *) oder 34,93 pC. Ag.
2) 0,2520 „ „ „ 0,0882 „ „ 34,95 pC. Ag.
Aus der Formel $C_9H_8ClO_3Ag$ berechnen sich 34,99 pC. Ag.

II. *Phenylbrommilchsäure,* $C_9H_9BrO_3$.

Die Bildung dieser Säure durch Einwirkung von Bromdämpfen auf eine Lösung von kohlensaurem und zimmtsaurem Natron kann beobachtet werden. Doch findet keine so glatte Reaction statt, wie diefs für die entsprechende gechlorte Säure erwähnt wurde. Im Gegentheile erschweren die gleichzeitige Bildung von Harzen und von Bromstyrol (C_8H_7Br) die Isolirung der geringen Mengen des Additionsproductes aufserordentlich.

Glücklicherweise erlaubt eine andere Reaction, die schon von A. Schmitt und von Erlenmeyer **) beobachtet wurde, gröfsere Quantitäten der Phenylbrommilchsäure dar-

*) Beim Erwärmen des phenylchlormilchsauren Silbers auf 100° findet Zersetzung statt; nach dem Glühen des Rückstandes erhält man ein Gemisch von Chlorsilber mit metallischem Silber, das durch Darüberleiten von Wasserstoff bei Glühhitze zu Silber reducirt wird.

**) A. Schmitt, diese Annalen, CXXVII, 319; Erlenmeyer, Zeitschrift für Chemie 1864, 545.

zustellen. Wird nämlich das Additionsproduct von Brom zu Zimmtsäure, die Phenylbibrompropionsäure, $C_6H_5 . C_3H_3Br_2O_2$, mit Wasser gekocht, so geht ein gröfserer Theil in die betreffende Milchsäure über, ein kleiner Antheil spaltet sich in CO_2, HBr und in Monobromstyrol, C_8H_7Br.

Diese Operation wurde folgendermafsen ausgeführt. In einem geräumigen Kolben, der mit einem Destillationsapparate in Verbindung stand, wurden 150 Grm. des Rohproductes der Addition von Brom zu Zimmtsäure mit etwa 1 Liter Wasser in einem Wasserdampfstrome etwa eine Stunde lang im Kochen gehalten. Das hierbei entstehende Monobromstyrol condensirt sich mit den Wasserdämpfen in der Vorlage. Nach beendeter Operation befindet sich im Destillationsgefäfs eine Lösung der Phenylbrommilchsäure mit Zimmtsäure verunreinigt; gleichzeitig entstehende harzartige Producte setzen sich als dunkelgefärbte Masse auf dem Boden des Gefäfses ab. Man decantirt davon in ein Becherglas und läfst die Flüssigkeit auf etwa 40^0 erkalten; man bemerkt hierbei die Abscheidung eines gelblichen Oels, das beim völligen Erkalten fest wird und ein Gemenge von Zimmtsäure uud der neugebildeten Säure ist, sodann weifse krystallinische Flocken von Zimmtsäure; man filtrirt rasch davon ab und läfst die Flüssigkeit vollständig erkalten, wobei ein grofser Theil der Phenylbrommilchsäure in feinen Blättchen sich ausscheidet. Den Rest entzieht man der Mutterlauge durch Schütteln mit Aether. Dem öligen Gemenge der neuen Säure mit Zimmtsäure kann die erstere durch Behandeln mit warmem Wasser entzogen werden.

Die Phenylbrommilchsäure zeigt in ihrem chemischen Verhalten sowie in ihren physikalischen Eigenschaften die gröfste Aehnlichkeit mit der analogen Phenylchlormilchsäure. Sie ist wie diese Säure in heifsem Wasser leicht löslich und scheidet sich beim Erhalten der heifs gesättigten Lösung in

feinen, die ganze Flüssigkeit erfüllenden Blättchen aus. Beim längeren Stehen einer verdünnten Lösung bilden sich oft kleine, wohlausgebildete Prismen.

In siedendem Chloroform ist die trockene Phenylbrommilchsäure gleichfalls leicht löslich und beim Abkühlen resp. Verdunsten dieser Lösung scheiden sich wohlausgebildete Prismen der Säure aus.

Die aus Wasser krystallisirte Phenylbrommilchsäure enthält Krystallwasser und schmilzt unter Verlust desselben bei 120 bis 122°. Die reine trockene Säure schmilzt bei 125°. Die Analyse dieser Verbindung gab folgende Resultate :

1) 0,2122 Grm. Substanz gaben 0,3468 CO_2 und 0,0740 H_2O
2) 0,2204 „ „ „ 0,3598 CO_2 „ 0,0768 H_2O
3) 0,2190 „ „ „ 0,1645 AgBr „ 0,0009 Ag
4) 0,2328 „ „ „ 0,1720 AgBr „ 0,0024 Ag.

Hiernach ergiebt sich :

	berechnet		gefunden			
			1.	2.	3.	4.
C_9	108	44,07	44,55	44,51	—	—
H_9	9	3,67	3,87	3,87	—	—
Br	80	32,72	—	—	32,26	32,24
O_3	48	19,54	—	—	—	—
	245	100,00.				

Die im trockenen Luftstrom und bei 100° getrocknete Säure hatte durch diese Behandlung, wie es scheint, etwas Bromwasserstoff verloren, da die analytischen Resultate zu viel Kohlenstoff und zu wenig Brom gaben.

Der aus Wasser krystallisirten Säure kommt die Formel $(C_9H_9BrO_3)_2 + H_2O$ zu, wie sich diefs aus folgenden Wasserbestimmungen ergibt.

1) 2,0142 Grm. lufttrockener Substanz verloren nach 10 tägigem Verweilen über Chlorcalcium 0,0802 = 3,98 pC. H_2O.

2) 1,9704 Grm. Substanz verloren in einem trockenen Luftstrom und bei 100° 0,0772 = 3,92 pC. H_2O.

Aus der Formel $C_9H_9BrO_3 + {}^1/_2\ H_2O$ berechnen sich 3,55 pC. H_2O.

Von den Salzen der Phenylbrommilchsäure konnte ich der leichten Zersetzbarkeit wegen nur das Silbersalz in reinem Zustande gewinnen.

Das *phenylbrommilchsaure Silber*, $\Theta_9H_8Br\Theta_3Ag$, wird auf dieselbe Weise, wie das entsprechende chlorhaltige Salz gewonnen. Man löst die freie Säure in Wasser oder Alkohol, fügt einen Ueberschufs von Silbernitrat zu und neutralisirt vorsichtig die freiwerdende Salpetersäure durch verdünntes Ammoniak. Auch hier ist es wesentlich, dafs die Flüssigkeit stets schwach sauer bleibt, da sich dem entstehenden krystallinischen Niederschlag sonst unfehlbar Bromsilber beimengen würde. Das phenylbrommilchsaure Silber wird hierbei als lockeres, aus feinen platten Nadeln bestehendes Pulver gewonnen, das über $S\Theta_4H_2$ getrocknet bei der Analyse folgende Zahlen gab :

1) 0,1715 Grm. Substanz gaben 0,0520 Ag oder 30,34 pC. Ag.
2) 0,3114 „ „ „ 0,0964 Ag „ 30,91 pC. Ag.

Die Formel $\Theta_9H_8Br\Theta_3 . Ag$ verlangt 30,68 pC. Ag.

Dieses Silbersalz zeigt nur sehr geringe Beständigkeit; es zersetzt sich am Licht und schon bei gelinder Wärme.

Phenylmilchsäure, $\Theta_9H_{10}\Theta_3$.

Durch Einwirkung von Natriumamalgam auf die vorhergehenden Säuren, die Phenylchlormilchsäure und die Phenylbrommilchsäure, läfst sich das Halogen durch Wasserstoff ersetzen und man erhält die entsprechende normale Säure. Die aus der chlorhaltigen und aus der bromhaltigen Säure gewonnenen Phenylmilchsäuren hatten ganz dieselben Eigenschaften und lieferten dasselbe Barytsalz, so dafs an ihrer Identität nicht zu zweifeln ist.

Diese Wahrnehmung zwingt uns zu der Annahme, dafs in den beiden substituirten Phenylmilchsäuren die Atome des Chlors und Broms dieselbe resp. Stellung zu den übrigen

Atomen im Molecul einnehmen. Diese Annahme einer analogen Constitution beider Säuren wird durch die Aehnlichkeit im chemischen Verhalten desselben, sowie durch ihre physikalischen Eigenschaften bestätigt.

Bei der Darstellung der Phenylmilchsäure sind einige Vorsichtsmafsregeln zu beobachten. Die substituirten Säuren, die hierbei in Anwendung kommen, haben eine Tendenz, in alkalischen Lösungen in harzartige Producte überzugehen, welche die Reinigung der neuen Substanz erschweren und die Ausbeute erheblich vermindern. Man mufs daher Sorge tragen, in verdünnten Lösungen zu arbeiten und jede Erwärmung sorgfältigst vermeiden; man wendet zweckmäfsig die Mutterlauge von der Krystallisation der beiden Säuren an und schüttelt dieselbe in verkorkten Flaschen mit Natriumamalgam. Das Ende der Operation giebt sich durch eine reichliche Wasserstoffeinwirkung zu erkennen; man neutralisirt die vom Natriumamalgam abgegossene Flüssigkeit mit etwas Salzsäure und verdampft im Wasserbade zur Trockne. Der Rückstand wird mit kaltem Wasser behandelt, von einigen sich dabei ausscheidenden harzartigen Flocken abfiltrirt und das Filtrat nach dem Uebersättigen mit Salzsäure mit Aether ausgezogen. Durch allmähliges Verdunsten der so erhaltenen ätherischen Lösung hinterbleibt die Säure in gelblichen Krystallkrusten, die aus kurzen spitzen Nadeln gebildet sind. — Zur vollständigen Reinigung der Phenylmilchsäure krystallisirt man dieselbe einigemale aus heifsem Wasser um, oder besser, man fällt sie aus dem gereinigten Barytsalze. Zu letzterem Zwecke übersättigt man eine wässerige Lösung der Säure mit Barytwasser und leitet durch die Flüssigkeit Kohlensäure bis zur Neutralisation. Der dabei niederfallende kohlensaure Baryt reifst viele Unreinigkeiten mit sich und man erhält nach dem Filtriren eine wasserhelle Flüssigkeit, aus der durch Uebersättigen mit Salzsäure und Ausziehen mit absolutem Aether

die Säure in vollkommen reinem Zustande gewonnen werden kann.

Die Phenylmilchsäure mischt sich mit kochendem Wasser in allen Verhältnissen und ist auch in kaltem Wasser noch sehr löslich. Beim Erkalten einer heifs gesättigten Lösung scheidet sich die Säure in halbkugelförmigen, aus platten spitzen Nadeln gebildeten Krystallaggregaten aus; durch Verdunsten ihrer ätherischen Lösung erhält man ähnliche Krystallformen.

Die Phenylmilchsäure schmilzt bei 93 bis 94°. Erhitzt man sie allmählig auf etwa 180°, so zersetzt sie sich in Wasser und Zimmtsäure :

$$\Theta_9H_{10}\Theta_3 = H_2\Theta + \Theta_9H_8\Theta_2;$$

erhitzt man dagegen rasch und auf eine etwas höhere Temperatur, so entsteht gleichzeitig und als Hauptproduct Styrol nach folgender Gleichung :

$$\Theta_9H_{10}\Theta_3 = H_2\Theta + \Theta\Theta_2 + C_8H_8.$$

Die wohlgereinigte Phenylmilchsäure gab bei der Elementaranalyse folgende Zahlen :

1) 0,2012 Grm. Substanz gaben 0,4787 $\Theta\Theta_2$ und 0,1117 $H_2\Theta$

2) 0,2333 „ „ „ 0,5605 $\Theta\Theta_2$ und 0,1298 $H_2\Theta$

3) 0,2343 „ „ „ 0,5593 $\Theta\Theta_2$ und 0,1297 $H_2\Theta$

oder auf Procente berechnet :

	berechnet		gefunden		
			1.	2.	3.
Θ_9	108	65,05	64,86	65,34	65,07
H_{10}	10	6,03	6,16	6,18	6,15
Θ_3	48	28,92	—	—	—
	166	100,00.			

Von den Salzen der Phenylmilchsäure habe ich die folgenden näher untersucht.

Phenylmilchsaures Kalium, $\Theta_9H_9\Theta_3 . Ka$, wurde durch Neutralisation von reinem kohlensaurem Kali mit der freien Säure und Abdampfen der so erhaltenen Lösung im Vacuum über

Schwefelsäure erhalten. Es hinterbleibt dabei eine gelbliche, aus feinen Nadeln gebildete Krystallmasse, die an feuchter Luft zerfliefst. Bei der Analyse des Salzes wurden folgende Werthe erhalten :

1) 0,4137 Grm. Substanz gaben 0,1775 $Ka_2S\Theta_4$ oder 19,26 pC. Ka.
2) 0,3951 „ „ „ 0,1711 „ „ 19,44 pC. Ka.
Die Formel $\Theta_9H_9\Theta_3$. Ka verlangt : 19,21 pC. Ka.

Das *phenylmilchsaure Baryum*, $(\Theta_9H_9\Theta_3)_2Ba$, ist in Wasser leicht löslich und kann durch Zersetzung des Carbonats oder der freien Base mit einer Lösung der Phenylmilchsäure dargestellt werden. Beim Verdunsten der so erhaltenen Lösung über Schwefelsäure bilden sich kleine deutlich krystallinische Warzen. Das so erhaltene Salz ist wasserfrei und gab bei der Analyse die folgenden Resultate :

1) 0,4821 Grm. Substanz gaben 0,2375 $BaS\Theta_4$ oder 28,93 pC. Ba.
2) 0,5024 „ „ „ 0,2474 „ „ 28,94 pC. Ba.
Die Formel $(\Theta_9H_9\Theta_3)_2Ba$ verlangt 29,19 pC. Ba.

Durch Erkalten einer heifs gesättigten Lösung von phenylmilchsaurem Baryum wurde eine kleine Menge eines krystallinischen Pulvers erhalten, das folgende Barytbestimmung gab, nachdem es bei 100° getrocknet war :

0,3902 Grm. Substanz gaben 0,1830 $BaS\Theta_4$ oder 27,56 pC. Ba.

Da die Formel $(\Theta_9H_9\Theta_3)_2Ba + 2H_2\Theta$, welche 27,87 pC. Ba verlangt, hinlänglich damit übereinstimmt, so ist wohl anzunehmen, dafs diesem Salze obige Zusammensetzung zukommt. Ich beobachtete, dafs das letzterwähnte Salz sich schon bei 120° unter Braunfärbung zersetzt, und aufserdem stand mir eine zu geringe Quantität zur Verfügung, um direct den Krystallwassergehalt bestimmen zu können.

Phenylmilchsaures Silber, $\Theta_9H_9\Theta_3$. Ag. — Wenn man eine Lösung des phenylmilchsauren Kaliums mit Silbernitrat versetzt, so erhält man einen weifsen Niederschlag, der durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser bei Lichtabschlufs perl-

mutterglänzende weifse Blättchen des Silbersalzes liefert. Ueber Schwefelsäure getrocknet gab das phenylmilchsaure Silber folgende Silberbestimmungen :

1) 0,3049 Grm. Substanz gaben 0,1591 AgCl + 0,0015 Ag oder 39,79 pC. Ag ;

2) 0,2935 Grm. Substanz gaben 0,1525 AgCl + 0,0012 Ag oder 39,53 pC. Ag,

während die Formel $Ɵ_9H_9Ɵ_3$. Ag 39,55 pC. Ag verlangt.

Eine Lösung von phenylmilchsaurem Kalium giebt aufserdem noch folgende Reactionen. Mit *Bleiacetat* erhält man in verdünnten Lösungen einen weifsen flockigen Niederschlag; *Eisenchlorid* giebt einen gelblichen, *Kupfersulfat* einen bläulichen Niederschlag. Durch doppelte Zersetzung des Baryumsalzes der Phenylmilchsäure mit Kupfersulfat wurde nach dem Abfiltriren des schwefelsauren Baryums eine Abscheidung von kleinen azurblauen Wärzchen des Kupfersalzes erhalten.

IV. *Zersetzung der normalen und substituirten Phenylmilchsäuren durch die Wasserstoffsäuren des Chlors, Broms und Jods.*

Wie schon mehrfach erwähnt mufs die Zimmtsäure ihrem Gesammtverhalten nach als Phenylacrylsäure aufgefafst werden, und es ist eine natürliche Folge dieser Annahme, dafs die eben beschriebenen Abkömmlinge derselben, durch Addition von HClƟ, HBrƟ oder $H_2Ɵ$ zur Zimmtsäure erhalten, als Phenylmilchsäure (Phenyloxypropionsäure) und als Substitutionsproducte dieser letzteren Säure anzusehen sind.

Nun hat Kekulé in seinen klassischen »*Untersuchungen über organische Säuren*“ nachgewiesen, dafs die in der Milchsäure enthaltene Gruppe HƟ sich eben so verhält wie in den Alkoholen, dafs dieses Hydroxyl sich bei Einwirkung von Bromwasserstoff gegen Brom austauscht, und man *Milchsäure* auf diese Weise in *Brompropionsäure* überführen kann.

Es erschien mir aus verschiedenen Gründen von Interesse, diese Reaction auf die Phenylmilchsäure und die ihr entsprechenden substituirten Säuren anzuwenden. Ich habe gefunden, dafs die Einwirkung der Wasserstoffsäuren des Cl, Br und J auf diese Säuren mit gröfster Leichtigkeit stattfindet, und man durch Auswechselung des Hydroxyls gegen das Halogen eine Reihe neuer Substitutionsproducte der Phenylpropionsäure erhält, die in Folgendem beschrieben werden.

1) *Phenylbichlorpropionsäure.* — Das feine Krystallpulver, welches man durch Krystallisation der Phenylchlormilchsäure aus Wasser erhält, ist leicht löslich in rauchender Salzsäure; nach dem Erwärmen auf 40 bis 50^0 scheidet sich eine neue Verbindung in kleinen prismatischen Kryställchen ab, die sich durch ihre Unlöslichkeit in Wasser von der Phenylchlormilchsäure unterscheiden. Dieser neue Körper ist bei Gegenwart von Wasser aufserordentlich leicht zersetzbar, so dafs es mir bis jetzt nicht gelungen ist, denselben in der zur Analyse erforderlichen Reinheit darzustellen. Indessen ist die Analogie mit den Eigenschaften und der Bildungsweise der folgenden Körper so vollständig, dafs man mit grofser Wahrscheinlichkeit annehmen kann, es komme dem eben beschriebenen Körper die Formel $\Theta_9H_8Cl_2\Theta_2$ zu.

Phenylbibrompropionsäure, $\Theta_9H_8Br_2\Theta_2$. — Die Phenylbrommilchsäure löst sich leicht in schwach erwärmter rauchender Bromwasserstoffsäure, so dafs man bei einiger Vorsicht eine vollkommen klare Lösung erhalten kann, die sich aber nach wenigen Augenblicken trübt und mit einer Masse feiner rhombischer Blättchen erfüllt. Zur Reinigung des so erhaltenen Productes wascht man dasselbe mit kaltem Wasser und löst es in geringen Mengen Alkohol. Aus dieser alkoholischen Lösung fällt durch allmäligen Wasserzusatz die reine Säure in blendend weifsen Blättchen aus; dieselben

haben nach dem Trocknen den Schmelzpunkt 195° *) und theilen auch alle sonstige Eigenschaften mit der durch Addition von Brom zu Zimmtsäure erhaltenen Verbindung.

Die eben erwähnte Zersetzung der Phenylbrommilchsäure wird durch die Gleichung :

$$\Theta_9H_9Br\Theta_3 + HBr = \Theta_9H_8Br_2\Theta_2 + H_2\Theta$$

ausgedrückt. Man erinnert sich aber, dafs eine Bildungsweise der Phenylbrommilchsäure auf der Zersetzung der Phenylbibrompropionsäure, d. h. dem Austausch eines Atoms Br derselben gegen HΘ beruht. In der eben beschriebenen Reaction hat man den umgekehrten Austausch, man mufs daher auf eine mit der schon länger bekannten Phenylbibrompropionsäure identische Säure kommen, denn die fragliche Operation besteht in einer Regeneration der Säure, die als Ausgangspunkt zu diesen Reactionen gedient hat.

3) *Phenylchlorbrompropionsäure*, $\Theta_9H_8ClBr\Theta_2$. — Durch Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf die Phenylchlormilchsäure, sowie durch Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure auf die Phenylbrommilchsäure erhält man Säuren derselben Zusammensetzung, wie diefs folgende Gleichungen veranschaulichen :

$$\Theta_9H_9Cl\Theta_3 + HBr = \Theta_9H_8ClBr\Theta_2 + H_2\Theta$$
$$\Theta_9H_9Br\Theta_3 + HCl = \Theta_9H_8ClBr\Theta_2 + H_2\Theta.$$

Die nach beiden Methoden erhaltenen Säuren sind nach vollkommener Reinigung nicht von einander zu unterscheiden;

---

*) Die Phenylbibrompropionsäure zersetzt sich bei einer ihrem Schmelzpunkte nahe liegenden Temperatur, und wenn man nach der gewöhnlichen Weise der Schmelzpunktsbestimmungen verfährt, erhält man immer niedrigere Ziffern, da durch das lange Erhitzen der Probe eine anfangende Zersetzung stattfindet. Ich habe bei Bestimmung dieses Schmelzpunktes das Bad auf 193° erhitzt und nach dem Eintauchen der Probe die Temperatur rasch steigen lassen; man erhält auf diese Weise wenigstens annähernd richtige Resultate.

sie zeigen vollkommene Uebereinstimmung in ihren physikalischen Eigenschaften, und ich bin daher genöthigt, sie als identisch anzunehmen.

a) *Bildung aus der Phenylchlormilchsäure.* — Letztere Säure ist in rauchender Bromwasserstoffsäure äufserst löslich und man beobachtet selbst eine merkliche Temperaturerniedrigung beim Auflösen derselben. Wenn man diese Lösung auf etwa 50° erhitzt, trübt sie sich und die Flüssigkeit erstarrt zu einem Krystallbrei weifser glänzender Blättchen der Chlorbromsäure. Zur Reinigung wascht man die Säure mit Wasser und löst sie dann in wenig Weingeist; aus der weingeistigen Lösung wird dieselbe durch allmäligen Wasserzusatz gefällt; schliefslich krystallisirt man das so erhaltene Product aus Benzol um. Eine gewisse Menge der Säure wurde sublimirt, und die hierdurch vollkommen rein erhaltene Substanz zur Schmelzpunktsbestimmung verwendet. Der Schmelzpunkt dieser Verbindung wurde bei 179 bis 180° gefunden.

Die Phenylchlorbrompropionsäure krystallisirt aus einer heifsen Lösung in Benzol beim Erkalten in rhombischen Blättchen und sublimirt leicht bei etwa 160°; einige Grade über diese Temperatur erhitzt zersetzt sie sich bei längerer Einwirkung der Wärme. Die neue Säure hat grofse Aehnlichkeit mit der Phenylbibrompropionsäure und scheint unter dem Einflusse siedenden Wassers sich in ähnlicher Weise zu zersetzen, wie diefs oben für letztere Säure länger auseinandergesetzt wurde.

Ueber Schwefelsäure getrocknet und der Analyse unterworfen wurden von dieser Verbindung folgende Werthe erhalten :

1. 0,2238 Grm. Substanz gaben 0,2774 (AgCl+AgBr) und 0,0010 Ag oder 43,41 pC.

2. 0,2192 Grm. Substanz gaben 0,2695 (AgCl+AgBr) und 0,0011 Ag oder 43,07 pC.

Die Formel $C_9H_8ClBrO_2$ verlangt 43,82 pC. Cl + Br.

b) Bildung aus der Phenylbrommilchsäure. — Diese Säure ist in rauchender Salzsäure nur wenig löslich und man mufs längere Zeit auf 100^0 erhitzen, um die vollständige Ueberführung derselben in die Chlorbromsäure zu erreichen. Die Reinigung des Products dieser Reaction wurde nach den für vorige Säure gemachten Angaben vorgenommen; nach dem Krystallisiren aus Benzol oder einer Sublimation wurde die Säure in denselben Formen erhalten wie sub a). Der Schmelzpunkt der so dargestellten Phenylchlorbrompropionsäure wurde bei 178 bis 179^0 gefunden, und bei der Analyse erhielt ich folgende Zahlen :

1. 0,1758 Grm. Substanz haben gegeben 0,2175 $(Br + Cl)Ag_2$ und 0,0010 Ag.
2. 0,2175 Grm. $(Br + Cl)Ag_2$ haben gegeben im Wasserstoffstrome 0,1425 Ag.

Daraus berechnen sich :

13,99 pC. Cl und 29,01 pC. Br.

Die Formel $C_9H_8ClBrO_2$ verlangt :

13,47 pC. Cl und 30,35 pC. Br.

Rauchende Jodwasserstoffsäure ist in der Kälte ohne Einwirkung auf die beiden substituirten Phenylmilchsäuren. Beim Erwärmen findet aber Einwirkung unter Jodabscheidung statt und es bilden sich neue krystallinische Verbindungen. Ich bin der Ansicht, dafs diese Zersetzungen nach den folgenden Gleichungen stattfinden :

$$C_9H_9ClO_3 + HJ = C_9H_8ClJO_2 + H_2O$$
$$C_9H_8ClJO_2 + HJ = C_9H_9ClO_2 + J_2.$$

Ueber diese letzterwähnten Verbindungen hoffe ich in einer späteren Abhandlung ausführlicher berichten zu können.

Dieselbe Reaction, welche ich im Vorhergehenden für die substituirten Phenylmilchsäuren beschrieben habe, die Auswechselung der Gruppe $H\Theta$ gegen Cl, Br, J, findet für die normale Säure mit überraschender Leichtigkeit statt. Man braucht nur eine concentrirte wässerige Lösung der Phenylmilchsäure mit rauchender Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoffsäure zu vermischen, um nach einigen Augenblicken eine Ausscheidung des Chlorürs, Bromürs oder Jodürs der Phenylmilchsäure in Form eines krystallinischen, die Flüssigkeit erfüllenden Niederschlags zu beobachten. Zur Reinigung dieser drei Säuren wurde das Rohproduct mit kaltem Wasser gewaschen, in wenig Weingeist gelöst und die weingeistige Lösung durch allmäligen Zusatz kalten Wassers gefällt. Die Säuren scheiden sich dadurch in krystallinischem Zustande und beinahe vollständig ab. Man erhält so:

4. *Phenylchlorpropionsäure*, $\mathrm{C_9H_9Cl\Theta_2}$. — Nach der eben beschriebenen Fällung aus Alkohol krystallisirt die Säure in weifsen perlmutterglänzenden Blättchen. Die Chlorbestimmungen der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben folgende Zahlen :

1. 0,1771 Grm. Substanz gaben 0,1331 AgCl und 0,0015 Ag.
2. 0,2271 Grm. Substanz gaben 0,1750 AgCl und 0,0021 Ag.

Oder auf Procente berechnet :

	1.	18,95 pC. Cl.
	2.	19,14 „ „
Die Formel $\mathrm{C_9H_9Cl\Theta_2}$ verlangt		19,23 „ „

Die Phenylchlorpropionsäure schmilzt bei 126°; einige Grade über diese Temperatur erhitzt spaltet sie sich in Chlorwasserstoff und in Zimmtsäure; noch leichter findet dieselbe Zerlegung bei Gegenwart von freiem Alkali in wässeriger oder weingeistiger Lösung statt. Die Phenylchlorpropionsäure ist beständiger wie die beiden folgenden Säuren; dessen ungeachtet ist es mir nicht gelungen, ein Salz derselben dar-

zustellen. Bei Gegenwart einer Base erhält man selbst in der Kälte immer das Gemenge von Chlormetall mit zimmtsaurem Salz.

5. *Phenylbrompropionsäure*, $C_9H_9BrO_2$. — Aus der weingeistigen Lösung wird die Säure durch Wasser in feinen Blättchen abgeschieden, die getrocknet ein äufserst leichtes Pulver bilden. Die Analyse der im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz gab folgende Ziffern :

1) 0,2058 Grm. Substanz gaben 0,1659 AgBr und 0,0013 Ag = 34,77 pC. Br.

2) 0,2199 Grm. Substanz gaben 0,1782 AgBr und 0,0011 Ag = 34,85 pC. Br.

Die Formel $C_9H_9BrO_2$ verlangt 34,95 pC. Br.

Die Phenylbrompropionsäure ist eine sehr unbeständige Verbindung, die schon bei 130° anfängt sich in BrH und Zimmtsäure zu spalten. Der Schmelzpunkt derselben, der bei etwa 140° liegt, hat daher nicht mit Sicherheit bestimmt werden können. Die erwähnte Spaltung der Phenylbrompropionsäure findet noch viel leichter statt beim Kochen derselben mit Wasser oder bei Gegenwart einer Base.

Diese leichte Zersetzbarkeit der Phenylbrompropionsäure giebt den Schlüssel zu einer merkwürdigen Reaction, welche ich in der ersten Abhandlung *) über denselben Gegenstand zu beschreiben Gelegenheit hatte. In der Absicht, ein Substitutionsproduct der Phenylpropionsäure zu bereiten, welches das Brom in der Seitenkette habe, liefs ich das Halogen auf die auf 160° erhitzte Hydrozimmtsäure einwirken. Durch eine glatte Abspaltung zweier Atome Wasserstoff, die als Bromwasserstoff entweichen, wird diese Säure in Zimmtsäure übergeführt. Die Eigenschaften der eben beschriebenen Phenylbrompropionsäure legen die Vermuthung nahe, dafs

*) Diese Annalen CXLIII, 345.

diese Reaction in zwei Phasen verläuft; es bildet sich zuerst eine gebromte Säure, die sofort unter Verlust von Bromwasserstoff in Zimmtsäure übergeführt wird, wie diefs folgende Gleichungen andeuten :

$$C_9H_{10}O_2 + Br_2 = C_9H_9BrO_2 + HBr$$
$$C_9H_9BrO_2 = C_9H_8O_2 + HBr.$$

Noch eine andere Beobachtung wird durch die Eigenschaften dieser neuen Verbindung interpretirt. Es wurde von Swarts sowie von Erlenmeyer versucht, die Phenylbrompropionsäure durch directe Addition von Bromwasserstoff zu Zimmtsäure darzustellen. Diese Forscher haben aber gefunden, dafs letztere Säure unter Einwirkung von Bromwasserstoffsäure bei 130° eine tiefer eingreifende Zersetzung erleidet. Durch Addition von HBr zu Zimmtsäure mufste dieselbe Säure, die oben beschrieben wurde, oder eine ihr sehr ähnliche Säure entstehen; da die Phenylbrompropionsäure sich aber bei 130° zersetzt, so ist ein negatives Resultat unter diesen Umständen leicht begreiflich.

6. *Phenyljodpropionsäure*, $C_9H_9JO_2$. — Diese Säure wurde nach den oben gemachten allgemeinen Angaben dargestellt und gereinigt. Sie wird aus Weingeist nach Wasserzusatz in Form kleiner, gekrümmter, glanzloser Nadeln erhalten, die schwach gelblich gefärbt sind; über Schwefelsäure getrocknet hat sie bei einer Jodbestimmung, die mit Hülfe von Natriumamalgam nach Kekulé's Anweisungen ausgeführt wurde, folgende Werthe gegeben :

0,3694 Grm. gaben 0,3103 AgJ und 0,0008 Ag.
Hieraus berechnen sich 45,62 pC. J.
Die Formel $C_9H_9JO_2$ verlangt 46,01 pC. J.

Die Phenyljodpropionsäure ist noch unbeständiger wie die beiden vorher beschriebenen Säuren. Schon bei 120° zersetzt sich die Säure unter Braunfärbung und Abgabe von Jod; dieselbe Erscheinung beobachtet man beim längeren

Aufbewahren der Verbindung. Mit weingeistiger Kalilauge schwach erwärmt erhält man eine Spaltung in Jodwasserstoff und Zimmtsäure, während bei Anwendung wässeriger Kalilauge gleichzeitig viel Styrol gebildet wird.

Popoff *) hat vor einiger Zeit gefunden, dafs Zimmtsäure mit Jodwasserstoff erhitzt in Hydrozimmtsäure übergeführt wird. Die schönen Versuche von Kekulé und von Swarts erlauben, diese Ueberführung durch folgende Gleichungen zu erklären :

$$C_9H_8O_2 + HJ = C_9H_9JO_2$$
$$C_9H_9JO_2 + HJ = C_9H_{10}O_2 + J_2.$$

Der intermediäre Körper, den Popoff nicht isolirt hat, ist die eben beschriebene Phenyljodpropionsäure. In der That, erhitzt man dieselbe mit rauchender Jodwasserstoffsäure, so wird leicht Jod in Freiheit gesetzt und man erhält Phenylpropionsäure nach der zweiten der oben stehenden Gleichungen.

V. *Phenyloxyacrylsäure*, $C_9H_8O_3$.

Die Phenylchlormilchsäure und die Phenylbrommilchsäure zersetzen sich mit Leichtigkeit bei Gegenwart von Alkalien, so dafs es mir nicht gelungen ist, die betreffenden Salze dieser Säuren darzustellen. Unter Verlust von ClH oder BrH entsteht hierbei das Salz einer neuen Säure, die man ihrer Zusammensetzung nach als Oxyzimmtsäure auffassen kann, d. h. als eine Zimmtsäure, deren beide freie Affinitäten durch den zweiatomigen Sauerstoff gesättigt sind. Die Bildung dieser Säure erfolgt nach folgendem Schema :

$$C_9H_9ClO_3 - HCl = C_9H_8O_3.$$

Zur Darstellung dieser neuen Verbindung versetzt man eine verdünnte und kalte weingeistige Lösung der gechlorten

*) Popoff, Zeitschr. f. Chemie 1865, 111.

oder der gebromten Phenylmilchsäure unter fortwährendem Umrühren mit weingeistigem Kali, bis die Flüssigkeit stark alkalische Reaction zeigt. Es scheidet sich dadurch ein Gemenge von Bromkalium mit der Kaliumverbindung der neuen Säure als weifser Niederschlag ab, den man nach mehrstündigem Stehen abfiltrirt. Nach einigem Waschen mit kaltem Alkohol behandelt man das Gemenge mit kochendem Alkohol, der das phenyloxyacrylsaure Kali auflöst und Chlor- resp. Bromkalium zurückläfst. Beim Erkalten der so erhaltenen weingeistigen Lösung scheidet sich das Kaliumsalz in weifsen glänzenden Blättchen aus. Wendet man statt der Kalilösung eine weingeistige Natron- oder Ammoniaklösung an, so erhält man das entsprechende Natrium- oder Ammoniumsalz. — Es wurde ferner festgestellt, dafs die aus der Phenylchlormilchsäure und die aus der Phenylbrommilchsäure gewonnenen Salze identisch sind.

Wenn man ferner eine verdünnte Lösung der Phenylchlormilchsäure oder der entsprechenden gebromten Säure mit Ammoniak schwach übersättigt und dann allmälig Silbernitratlösung zugiebt, so fällt zuerst Chlor- resp. Bromsilber in den bekannten käsigen Flocken aus. Nach dem Abfiltriren derselben und nach weiterem Zusatz der Silberlösung wird phenyloxyacrylsaures Silber als weifses krystallinisches Pulver gefällt, das man durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser leicht vollkommen rein erhalten kann.

Die freie *Phenyloxyacrylsäure* ist ein höchst unbeständiger Körper. Derselbe scheidet sich in Form feiner Oeltröpfchen aus, wenn man die nicht allzu verdünnte Lösung eines der Salze mit einer starken Säure versetzt; sind die Lösungen dabei auf 0° erkaltet, so krystallisirt die Säure in feinen glänzenden Flitterchen. Es ist mir nicht möglich gewesen, diesen Körper in der für die Analyse erforderlichen Reinheit zu gewinnen, da er sich alsbald unter Kohlensäure-

entwickelung zersetzt. Bei niedriger Temperatur im Winter arbeitend habe ich einige Gramme der freien Säure im krystallinischen Zustande erhalten, die rasch filtrirt, mit Eiswasser gewaschen und zwischen erkaltetem Fliefspapier geprefst wurden. Um die Säure vollständig zu trocknen wurde sie in ein Vacuum über Schwefelsäure gegeben; nach einigen Stunden fand ich ein zähes, durch Kohlensäurebläschen aufgetriebenes Harz vor, auf dessen Untersuchung ich verzichtete.

Wenn man die Phenyloxyacrylsäure in einem Destillationsapparate mit Wasser kocht, so destilliren unter Kohlensäureentwickelung Oeltropfen mit den Wasserdämpfen, die sich in saurem schwefligsaurem Natron auflösen und einen durchdringenden aromatischen Geruch besitzen. Die Zersetzung dürfte wohl nach folgender Gleichung vor sich gehen und das flüchtige Oel ein Oxystyrol sein :

$$C_9H_8O_3 = CO_2 + C_8H_8O.$$

Ich bin mit der näheren Untersuchung dieser neuen Verbindung besäftigt.

Bromwasserstoffsäure und Chlorwasserstoffsäure, welche die Phenylmilchsäure so leicht in ihr Bromid oder Chlorid verwandeln, sind in der Kälte ohne Einwirkung auf die Phenyloxyacrylsäure; beim Erhitzen findet Verharzung der Verbindung statt. Ich glaube daher annehmen zu dürfen, dafs das dritte Sauerstoffatom dieser neuen Säure nicht in Form von Hydroxyl gebunden ist, sondern die beiden freien Affinitäten der Zimmtsäure sättigt; wenn man der Zimmtsäure daher die Formel $C_6H_5 . \overset{''}{C_2}H_2 . CO_2H$ zuerkennt, so hätte die Formel

$$C_6H_5 . C_2H_2O . CO_2H = \text{Phenyloxyacrylsäure}$$

gröfsere Wahrscheinlichkeit wie die folgende

$$C_6H_5 . C_2H''.(HO) . CO_2H,$$

welche uns eine Zimmtsäure repräsentirt, in der ein Wasserstoffatom durch Hydroxyl ersetzt ist *).

Dafs der *Phenyloxyacrylsäure* die eben erwähnte Zusammensetzung zukommt, wird durch ihre Entstehungsweise wahrscheinlich gemacht, durch die zahlreichen Analysen ihrer Salze aber aufser Zweifel gestellt. Ich habe davon die folgenden genauer untersucht.

Das phenyloxyacrylsaure Kalium, $C_9H_7O_3Ka$. — Dieses Salz nach der oben gegebenen Vorschrift gewonnen, krystallisirt aus der heifsen alkoholischen Lösung in feinen perlmutterglänzenden Blättchen, die grofse Aehnlichkeit mit Naphtalin zeigen. In heifsem Wasser ist das Salz sehr leicht löslich und scheidet sich beim Erkalten in aus Krystallblättern geformten warzigen Gebilden aus, die sofort getrocknet werden müssen, da sie bei mehrtägigem Stehen mit Wasser resp. ihrer Mutterlauge zersetzt werden.

---

*) In der Mittheilung über denselben Gegenstand an die belgische Academie a. a. O. habe ich, von denselben Gründen geleitet und unter Annahme einer früher von mir vertheidigten Formel für die Zimmtsäure, der Phenyloxyacrylsäure die nachfolgende Structurformel gegeben :

C_6H_5	C_6H_5
$\vert$	$\vert$
CH_2	CH_2
$\vert$	$\vert$
$C =$	CO
$\vert$	$\vert$
CO_2H	CO_2H
(Zimmtsäure)	(Phenylbrenztraubensäure)

und sie „acide phénylpyruvique" (Phenylbrenztraubensäure) genannt. Ich bin nach reiflicher Ueberlegung der hier in Betracht kommenden Verhältnisse zur Ansicht gelangt, dafs die bis jetzt vorliegenden Thatsachen unzureichend sind, um obige Constitutionsformel der Zimmtsäure mit Sicherheit aufstellen zu können, dafs daher die entsprechende Constitutionsformel der Phenyloxyacrylsäure noch weit weniger Zuverlässigkeit bieten dürfte. Es schien mir daher räthlich, der neuen Säure die weniger Hypothesen einschliefsende Formel $C_6H_5 . C_2H_2O . CO_2H$ zuzuertheilen und sie Phenyloxyacrylsäure zu nennen.

Das aus Alkohol krystallisirte Salz gab nach dem Trocknen über Schwefelsäure bei der Analyse folgende Resultate :

1. 0,3444 Grm. Substanz gaben 0,1480 Ka_2SO_4.
2. 0,4043 Grm. Substanz gaben 0,1731 Ka_2SO_4.
3. 0,2303 Grm. Substanz gaben 0,4504 CO_2 und 0,0756 H_2O.
4. 0,2756 Grm. Substanz gaben 0,5385 CO_2 und 0,0892 H_2O.

Oder auf Procente berechnet :

	berechnet		gefunden			
			1.	2.	3.	4.
C_9	108	53,42	—	—	53,33	53,21
H_7	7	3,46	—	—	3,64	3,59
Ka	39,12	19,36	19,30	19,21	—	—
O_3	48	23,76	—	—	—	—
	202,12	100,00.				

Das phenyloxyacrylsaure Kalium zersetzt sich beim längeren Stehen seiner wässerigen Lösung in kohlensaures Kali und einen farblosen harzartigen Körper, der wahrscheinlicher Weise ein Polymeres des oben erwähnten Oxystyrols ist, da er bei der Destillation in letztere Verbindung übergeht.

Das *phenyloxyacrylsaure Natrium*, $C_9H_7O_3Na$, durch Zersetzung der gechlorten oder gebromten Phenylmilchsäure mit weingeistiger Natronlösung erhalten und aus Alkohol umkrystallisirt. Es bildet zu Büscheln vereinigte abgeplattete Nadeln, die in Alkohol weit weniger löslich sind als das vorhergehende Salz. Zur Feststellung der Formel dieser Verbindung habe ich mich mit zwei Natriumbestimmungen begnügt, die folgende Werthe gaben :

I. 0,4887 Grm. Substanz gaben 0,1827 Na_2SO_4.
II. 0,3822 „ „ „ 0,1432 „

Und hieraus berechnen sich für :

I. 12,11 pC. Na und für II. 12,13 pC. Na.

Diese Resultate stimmen hinlänglich mit der aus der Formel $C_9H_7O_3Na$ folgenden Zahl 12,36 pC. Na überein.

Das *Ammonsalz der Phenyloxyacrylsäure* scheidet sich nach dem Vermischen concentrirter Lösungen der Phenylchlormilchsäure und der Base in Weingeist nach längerem Stehen in kleinen prismatischen Krystallen aus.

Phenyloxyacrylsaures Baryum. — Bei dem Vermischen der Lösungen eines der vorhergehenden Salze mit Chlorbaryum erhält man einen weifsen Niederschlag, und bei gröfserer Verdünnung bilden sich nach einiger Zeit kleine Warzen des Salzes. Aus einer Lösung in kochendem verdünntem Alkohol krystallisirt es in kleinen Nadeln.

Phenyloxyacrylsaures Silber, $\mathrm{C_9H_7O_3Ag}$. — Kann aus dem Kalisalz durch Fällung mit Silbernitrat erhalten werden, oder auch direct nach der oben angegebenen Methode aus der gechlorten oder gebromten Phenylmilchsäure. Der so erhaltene Niederschlag kann unter Anwendung einiger Vorsichtsmafsregeln aus siedendem Wasser umkrystallisirt werden; es mufs diese Operation im Dunkeln vorgenommen werden und man mufs für rasche Abkühlung der filtrirten Lösung Sorge tragen, andernfalls würde sich ein Theil des Salzes zersetzen. Die reine Verbindung ist ein weifses krystallinisches Pulver, aus mikroscopischen, sechsseitigen, wohlausgebildeten feinen Blättchen bestehend.

Die Analysen des im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Salzes bestätigen die durch die Formel $\mathrm{C_9H_7O_3Ag}$ ausgedrückte Zusammensetzung :

1.	0,2824	Grm.	Substanz	gaben	0,1462 AgCl	und	0,0016 Ag.
2.	0,4230	„	„	„	0,2218 AgCl	„	0,0008 Ag.
3.	0,3104	„	„	„	0,1611 AgCl	„	0,0015 Ag.
4.	0,2830	„	„	„	0,4128 $\mathrm{CO_2}$	„	0,0670 $\mathrm{H_2O}$.
5.	0,2884	„	„	„	0,4224 $\mathrm{CO_2}$	„	0,0670 $\mathrm{H_2O}$.

Hieraus leiten sich folgende Werthe ab :

	berechnet		gefunden				
			1.	2.	3.	4.	5.
C_9	108	39,86	—	—	—	39,77	39,93
H_7	7	2,58	—	—	—	2,63	2,58
O_3	48	17,70	—	—	—	—	—
Ag	108	39,86	39,64	39,67	39,58	—	—
	271	100,00.					

Das phenyloxyacrylsaure Silber ist ein durch Wärme und Licht leicht zersetzbares Salz.

Das *phenyloxyacrylsaure Aethyl* wurde durch Einwirkung von Jodäthyl auf das vorher beschriebene Silbersalz dargestellt. Dieser Aether siedet bei 273° (corrigirt 279°,5), zersetzt sich aber theilweise bei der Destillation; er bildet eine ölige Flüssigkeit, von angenehmem fruchtartigem Geruche. Durch Kochen mit Barytwasser zersetzt er sich unter Abscheidung von Baryumcarbonat.

VI. *Ueber die Constitution dieser Säuren und ihre Beziehungen unter sich.*

In der ersten Abhandlung über denselben Gegenstand habe ich einige Gründe angeführt, mittelst welcher die Annahme freier Affinitäten in dem Molecule der Zimmtsäure vertheidigt werden kann, während Erlenmeyer *) die Ansicht ausgesprochen hatte, dafs auch in der Seitenkette der Zimmtsäure eine doppelte Bindung zweier Kohlenstoffatome angenommen werden müsse. Beide Anschauungsweisen werden durch folgende aufgelöste Formeln wiedergegeben :

C_6H_5	C_6H_5
|	|
CH_2	CH
|	‖
$C =$	CH
|	|
CO_2H	CO_2H
(Glaser)	(Erlenmeyer)

*) Diese Annalen CXXXVII, 351.

Die in dieser Abhandlung beschriebenen Metamorphosen der Zimmtsäure scheinen Anhaltspunkte zur Lösung dieser Frage zu geben. Dieselben lassen sich nämlich im Allgemeinen leichter nach der durch die erstere der beiden Formeln ausgedrückten Annahme erklären; namentlich aber scheint mir die Identität der aus der Phenylchlormilchsäure und der aus der Phenylbrommilchsäure dargestellten Phenylchlorbrompropionsäure die Annahme zweier freien Affinitäten an demselben Kohlenstoffatome zu bedingen. Verfolgt man unter dieser Voraussetzung die Reactionen, durch welche der letzterwähnte Körper erhalten wird, so kommt man zu folgenden Formeln :

Phenylacrylsäure (Zimmtsäure)	$C_6H_5 . CH_2 . C = CO_2H$
Phenylchlormilchsäure . .	$C_6H_5 . CH_2 . CHO . Cl . CO_2H$
Phenylchlorbrompropionsäure	$C_6H_5 . CH_2 . CBr . Cl . CO_2H$

und ferner :

Phenylbrommilchsäure . .	$C_6H_5 . CH_2 . CBrOH . CO_2H$
Phenylbromchlorpropionsäure	$C_6H_5 . CH_2 . CBrCl . CO_2H.$

Man ersieht aus diesen Formeln, dafs in der auf verschiedene Weise dargestellten Phenylchlorbrompropionsäure das Chlor und das Brom mit demselben Kohlenstoffatom vereinigt sind, dafs also beide Entstehungsweisen zur nämlichen Verbindung führen, wie es das Experiment ergiebt.

Nimmt man dagegen doppelte Bindung zweier Kohlenstoffatome der Seitenkette an, also :

Phenylacrylsäure (Zimmtsäure)	$C_6H_5 . CH = CH . CO_2H$
Phenylchlormilchsäure . . .	$C_6H_5 . CHCl . CHOH . CO_2H$
Phenylchlorbrompropionsäure	$C_6H_5 . CHCl . CHBr . CO_2H$

sowie :

Phenylbrommilchsäure . . .	$C_6H_5 . CHBr . CHOH . CO_2H$
Phenylbromchlorpropionsäure	$C_6H_5 . CHBr . CHCl . CO_2H,$

so erhält man zwei verschiedene Phenylchlorbrompropionsäuren, welche die Atome des Cl und Br mit zwei Kohlen-

stoffatomen in umgekehrter Weise vereinigt haben, also der Theorie nach isomere Verbindungen geben müssen, entgegen den vorliegenden Resultaten, nach denen in beiden Fällen ein und dieselbe Säure erhalten wurde.

Man könnte nun den Einwurf machen, dafs die Elemente der unterchlorigen und unterbromigen Säure sich in *verschiedenem* Sinne mit beiden in Frage stehenden Affinitäten vereinigen, wie diefs folgende Formeln zeigen :

Phenylchlormilchsäure $C_6H_5 . CHCl . CHOH . CO_2H$
Phenylbrommilchsäure $C_6H_5 . CHOH . CHBr . CO_2H$.

Die Auswechselung des Hydroxyls beider Säuren gegen Brom oder Chlor würde dann in der That zur nämlichen Chlorbromsäure führen :

Phenylchlorbrompropionsäure $C_6H_5 . CHCl . CHBr . CO_2H$.

Eine nothwendige Consequenz dieser an und für sich wenig wahrscheinlichen Hypothese wäre die Annahme zweier isomeren Phenylmilchsäuren :

$C_6H_5 . CH_2 . CHOH . CO_2H$
$C_6H_5 . CHOH . CH_2 . CO_2H$.

Meine Versuche lassen aber keinen Zweifel darüber, dafs aus der Phenylchlormilchsäure und der Phenylbrommilchsäure durch Rücksubstitution dieselbe Phenylmilchsäure entsteht. Es mufs daher zur ungezwungenen Erklärung der oben zusammengestellten Thatsachen angenommen werden, die Zimmtsäure enthalte in der Seitenkette ein mit zwei freien Affinitäten begabtes Kohlenstoffatom.

Aus den vorstehenden Betrachtungen geht hervor, dafs die Isomerie oder die Identität der beiden Phenylchlorbrompropionsäuren von grofser Wichtigkeit für die Aufstellung der Constitutionsformel der Zimmtsäure ist. Die Vergleichung der physikalischen Eigenschaften dieser Säuren haben bis jetzt keine Verschiedenheit derselben wahrnehmen lassen; ich halte es aber für nöthig, auch ihr chemisches Verhalten

einer näheren Prüfung zu unterwerfen und bin zu diesem Zwecke im Begriffe, gröfsere Quantitäten derselben darzustellen. Ueber die Resultate dieses Unternehmens hoffe ich in Bälde berichten zu können.

Gent, Februar 1868.

Ueber die Zimmtsäure und die mit ihr isomere Atropasäure;

von *K. Kraut.*

Erste Mittheilung.

Ich habe vor einigen Jahren *) gezeigt, dafs durch Erhitzen von Atropin mit Barytwasser eine Säure gebildet wird, welche wie Zimmtsäure zusammengesetzt ist, wie diese Säure 2 At. Brom aufnimmt, aber durch Krystallform, Schmelzpunkt und viel leichtere Löslichkeit ihres Kalksalzes sich von der Zimmtsäure unterscheidet. Auch wurde bereits nachgewiesen, dafs die Atropasäure durch Chromsäure unter Bildung von Chromoxyd reducirt wird, und dafs die dabei auftretende Säure keine Verschiedenheiten von der Benzoesäure zeigt. Die beiden isomeren Säuren, Zimmtsäure und Atropasäure, gleichen sich also in Bezug auf ein Verhalten, welches mit Vorliebe zur Erkennung von Zimmtsäure angewandt wird, und welches die Anwesenheit dieser Säure zu beweisen schien, so lange die isomere Säure nicht bekannt war. Beide Säuren konnten namentlich da verwechselt sein, wo nur

*) Diese Annalen CXXXIII, 87.

kleine Mengen zur Untersuchung vorgelegen hatten, wo der Versuch von vorne herein die Darstellung einer Säure von der Formel der Zimmtsäure bezweckte, und wo der Schmelzpunkt dieser Säure nicht ermittelt wurde. Die Anschauungen, welche Bertagnini und Harnitz-Harnitzky bei ihren Versuchen, Zimmtsäure synthetisch darzustellen, leiteten, sind von den unserigen sehr verschieden, ihre Resultate sind geradezu unverständlich geworden, namentlich glaubte ich es als eine völlig offene Frage betrachten zu müssen, ob diese Chemiker Zimmtsäure oder ob sie Atropasäure erhalten hatten. Bertagnini*) giebt von der aus Chloracetyl und Bittermandelöl erhaltenen Säure an, sie sei in kaltem Wasser wenig, in siedendem Wasser ziemlich löslich, sie sei unzersetzt sublimirbar, bilde ein Silbersalz mit 42,69 pC. Silber, endlich sie zerfalle mit Bleisuperoxyd und Wasser unter Auftreten von Bittermandelgeruch. Harnitz-Harnitzky**) erhielt aus Chloraceten und benzoësaurem Baryt breite Krystalle, welche mit Bleisuperoxyd Bittermandelgeruch entwickelten; er fand das Silbersalz wie zimmtsaures Silber zusammengesetzt. Diese wenigen Angaben passen auf Zimmtsäure wie auf Atropasäure, sie werden wahrscheinlich auch auf eine dritte isomere Säure passen.

Ich habe diese Bemerkungen für nöthig gehalten, um zu erklären, weshalb ich meine Arbeit mit einer Revision der Angaben über Synthese der Zimmtsäure begann, und um es zu rechtfertigen, dafs ich hier über die Resultate berichte.

1. *Einwirkung des Chloracetens auf benzoësaure Salze.* — Zimmtsäure bildet sich nach Harnitz-Harnitzky beim Einwirken von Chloraceten auf benzoësauren Baryt bei 100° und läfst sich der entstehenden harten Masse durch Aether

*) Diese Annalen C, 125.

**) Daselbst CXI, 194.

entziehen. Ich habe alle Angaben, welche Harnitz-Harnitzky in seiner interessanten Abhandlung über Darstellung und Eigenschaften des Chloracetens macht, vollkommen richtig gefunden, und mit Anwendung von einigen Kilogrammen Aldehydammoniak mehr als 50 Grm. Chloraceten dargestellt, welches bei 0° krystallinisch erstarrte und bei 45° kochte. Aber es ist mir nicht gelungen, durch Einwirkung von Chloraceten auf benzoësaure Salze eine Säure von der Zusammensetzung der Zimmtsäure darzustellen. Chloraceten wirkte auf trockenen benzoësauren Baryt bei 100° so wenig, dafs Aether dem Product nur sehr kleine Mengen Säure entzog. Aber auch bei 140, 160, 195 und endlich bei 205° und bei jedesmal 12-stündigem Erhitzen, bei Anwendung von benzoësaurem Silber oder benzoësaurem Natron statt des Barytsalzes trat keine regelmäfsige Umsetzung ein; die etwas gröfseren Mengen Säure, welche Aether auszog, erwiesen sich stets als Benzoësäure. Diese Benzoësäure konnte durch zwei- bis dreimaliges Umkrystallisiren auf den richtigen Schmelzpunkt (gefunden 122°,2 bis 122°,5) gebracht werden, und lieferte ohne Schwierigkeit die langen Nadeln des Kalksalzes *). Man weifs aber, dafs eine solche Reinigung der Benzoësäure bei Gegenwart selbst kleiner Mengen Zimmtsäure nicht gelingt. Auch deutete keine der eintretenden Erscheinungen darauf, dafs etwa Zimmtsäure entstanden, aber weiter zersetzt sei; namentlich war auch bei 205° der Inhalt des Rohres kaum und der ätherische Auszug nur schwach gelb gefärbt; es entwich beim Oeffnen des Rohrs kein Gas. Die nach dem Verdunsten des Aethers bleibenden Krystalle reducirten Chromsäure nur vor dem Umkrystallisiren, aber auch dann nicht unter Auf-

*) Mit 15,89 pC. Wasser und 16,81 pC. Kalk (Rechnung 16,07 pC. Wasser und 16,67 pC. Kalk).

treten von Bittermandel-, sondern von Aldehydgeruch. Sie scheinen sehr kleine Mengen eines aus Chloraceten gebildeten Products anhängend zu halten; wenigstens entwickelten sie, nachdem unzersetztes Chloraceten durch Einleiten von Wasserstoff bei 100° entfernt war, beim Kochen mit Wasser Aldehydgeruch und liefsen mit dem Wasser einige Oeltropfen übergehen. Dieses fast salzsäurefreie Destillat bildete mit Kali Aldehydharz, reducirte Silberoxydammoniak und Chromsäure. — Anstatt die Isolirung dieses jedenfalls nur in sehr kleiner Menge auftretenden Products zu versuchen, habe ich vorgezogen, den Rest meines Chloracetens auf essigsaures Silber wirken zu lassen, um festzustellen, ob hierbei Crotonsäure oder eine ätherartige Verbindung gebildet wird. Ich erhitzte essigsaures Silber mit Chloraceten auf 205°, zog mit Aether aus und destillirte das unter 40° Uebergehende als Aether ab. Der Rest ging zwischen 70 und 116° über; bei letzterer Temperatur war die Retorte fast trocken. Das saure Destillat löste sich ganz beim Neutralisiren mit kaltem Barytwasser und lieferte als einziges Barytsalz essigsauren Baryt *). Dafs hier keine Crotonsäure gebildet wurde, steht in Uebereinstimmung mit dem Nichtauftreten der Zimmtsäure bei den zuerst beschriebenen Versuchen.

2. *Einwirkung von Chloracetyl auf Bittermandelöl.* — Zimmtsäure bildet sich nach Bertagnini bei anhaltendem

---

*) Zum Nachweis wurde die sehr concentrirte wässerige Lösung mit wasserfreiem Weingeist vermischt, wo lange Nadeln von einfach-gewässertem essigsaurem Baryt (Salz von Bucholz, Gmelin IV, 634) erschienen. — Die Mutterlauge, nach Entfernung des Weingeists mit Silbersalpeter gefällt, gab essigsaures Silber mit 64,46 pC. Silber (Rechnung 64,67 pC. Ag).

	Barytsalz, neben Vitriolöl getrocknet	Kraut
Baryt	56,08	56,02
Wasser	6,59	6,78 u. 6,88.

Erhitzen von Chloracetyl mit der äquivalenten Menge Bittermandelöl und kann dem zähen Product durch Ammoniakwasser entzogen werden. Diese Angabe ist richtig, die entstehende Säure ist in allen Stücken mit der natürlich vorkommenden Zimmtsäure einerlei.

Das Bittermandelöl war durch Behandeln mit Quecksilberoxyd, das Chloracetyl durch wiederholtes Destilliren gereinigt; letzteres hielt noch etwas Dreifach-Chlorphosphor. — Die Mischung beider Körper nach gleichen Atomen erwärmt sich, wird blafs-roth, dann gelblich; sie wurde 50 Stunden auf 125 bis 140° erhitzt, bräunte sich dabei und schied eine dünne weifse Kruste aus, welche sich als phosphorhaltig und unlöslich in Aether erwies *). Es wurde daher der Inhalt des Rohrs mit Aether vermischt, filtrirt und das Filtrat destillirt, so lange noch Aether und Chloracetyl übergingen. Bei dem Versuche, auch das reichlich vorhandene unzersetzte Bittermandelöl abzudestilliren, verkohlte der Rückstand bei 200° des Oelbades; es wurde daher der nach dem Abdestilliren im Wasserbade bleibende Rückstand mit Aether und Kali geschüttelt, die Aetherschicht abgehoben und aus der wässerigen Lösung die Säure mit Salzsäure gefällt. Als die abgehobene Aetherschicht nach dem Entwässern destillirt wurde, entwich Salzsäure; es gingen niedrig siedende Producte vom Geruch nach Chloracetyl, dann Bittermandelöl über; endlich blieb ein brauner Rückstand, aus welchem Kali wieder Zimmtsäure aufnahm. Diese Erscheinungen deuten vielleicht darauf, dafs sich eine Verbindung von Chloracetyl mit Bittermandelöl gebildet hatte, welche durch kalte Kalilauge nicht oder doch nur sehr langsam zersetzt wird und beim Destilliren zum Theil in ihre Bestandtheile zerfällt, zum Theil in Zimmtsäure übergeht.

*) Ich behalte mir die Untersuchung dieses Körpers vor.

Die aus den alkalischen Lösungen durch Salzsäure gefällte und aus den Mutterlaugen mit Aether ausgeschüttelte Säure konnte Benzoësäure beigemengt enthalten. Sie wurde daher in Kalksalz verwandelt, welches Salz man mit Wasser wusch, so lange das Abfliefsende durch Salzsäure noch milchig, und bis es im ersten Augenblicke nicht mehr, aber nach einigen Secunden krystallinisch gefällt wurde. Es wurde hierauf mit Salzsäure zerlegt und schied dabei eine Säure aus, deren Verhalten gegen Chromsäure, deren Schmelzpunkt (132°,6 bis 132°,8) und deren Krystallform mit der Zimmtsäure übereinkamen. Das Kalksalz krystallisirte bei sehr langsamem Erkalten seiner Lösung in langen Nadeln, viel dünner und feiner als die des benzoësauren Kalks; es ergab die nachstehende Zusammensetzung und Löslichkeit.

			Zimmtsaurer Kalk	
			aus Perubalsam	aus Chloracetyl u. Bittermandelöl
$C^{18}H^{7}O^{3}$	139	71,66	—	—
CaO	28	14,43	14,62	14,57
3 HO	27	13,91	13,89	13,92 u. 13,74
$C^{18}H^{7}CaO^{4}$ + 3 aq.	194	100,00.		

Beide Salze verloren das Wasser bei 100° im Wasserstoffstrome im Laufe einer Stunde. — Ich fand früher, dafs sich zimmtsaurer Kalk in 608 Theilen Wasser von 17°,5, und jetzt, dafs sich das aus Chloracetyl und Bittermandelöl bereitete Kalksalz in 601,2 Theilen Wasser von 13° löst.

3. *Oxydation der Zimmtsäure.* — Die Chemiker kennen die werthvollen Resultate, welche Chapman, Thorp und Smith bei ihren Versuchen über begrenzte Oxydation erhalten haben. Die Producte, welche bei Anwendung einer verdünnten Chromsäure als Oxydationsmischung erhalten wurden, erlauben einen Rückschlufs auf die Constitution der untersuchten Verbindungen zu ziehen; namentlich stellte sich

ein scharfer Unterschied heraus zwischen den Verbindungen, welche Kohlensäure als Kohlensäurerest enthalten und bei der Oxydation Kohlensäure liefern, und denen, welche einen Essigsäurerest halten. Ich hoffte nach diesen Erfahrungen bei Oxydation von Zimmtsäure Essigsäure, bei Oxydation von Atropasäure andere Producte zu erhalten, aber der Versuch hat meine Ansichten berichtigt.

Erwärmt man Zimmtsäure mit einer Lösung, welche die richtige Menge Schwefelsäure und 4 pC. zweifach-chromsaures Kali hält, so tritt schon vor dem Kochen und zugleich mit der die Reduction anzeigenden Farbenveränderung Kohlensäure auf. Ihre Menge (diese Bestimmung wurde mit achtprocentiger Lösung ausgeführt) beträgt 59,63 pC.; nach der Formel

$$C^{18}H^{8}O^{4} + 8\,O = 2\,C^{2}O^{4} + C^{14}H^{6}O^{2} + H^{2}O^{2}$$

sollten 59,46 pC. Kohlensäure erhalten werden. In dem beim Destilliren übergehenden sauren Wasser konnte aufser Benzoësäure keine andere Säure nachgewiesen werden. Die aus Chloracetyl und Bittermandelöl dargestellte Zimmtsäure verhielt sich wie die gewöhnliche gegen Chromsäure; ich habe freilich bei dem einzigen Versuche, welchen ich anstellen konnte, nur 50,1 pC. Kohlensäure erhalten, wahrscheinlich weil die Säure noch Kalk hielt. Immerhin genug Kohlensäure, um zu zeigen, dafs die durch Synthese dargestellte Zimmtsäure auch in dieser Beziehung nicht von der gewöhnlichen abweicht.

4. *Zersetzung der Zimmtsäure durch schmelzendes Kalihydrat.* — Diese Erfahrungen wiesen mich darauf hin, die Richtigkeit von Chiozza's Angabe, schmelzendes Kalihydrat zerlege die Zimmtsäure in Benzoësäure und Essigsäure, einer erneuten Prüfung zu unterziehen. Ich habe die Angabe völlig richtig gefunden und will nur bemerken, dafs ich in der Schmelze keine Salicylsäure nachzuweisen vermochte,

dagegen das Auftreten einer kleinen Menge einer fast amorphen schwerlöslichen Säure bemerkte, welche Chromsäure nicht reducirt und beim Erhitzen fast ganz verkohlt. — Die Trennung der Essigsäure von der Benzoësäure gelingt leicht, wenn man das saure wässerige Destillat, welches beide Säuren hält, einmal mit Aether schüttelt, wo die Essigsäure allein in Wasser gelöst bleibt. Ich habe auch hier das einfach-gewässerte Barytsalz untersucht und in demselben 55,71 pC. Baryt, 6,37 pC. Wasser gefunden (Rechnung für $C^4H^3BaO^4 + aq. = 56,08$ pC. BaO, 6,59 HO).

Ich habe die so gewonnenen Erfahrungen benutzt, um die Constitution der Atropasäure festzustellen, und werde über die Resultate dieser fast abgeschlossenen Arbeit in nächster Zeit berichten.

Hannover, 15. März 1868.

Ueber die Zersetzung des Traubenzuckers in alkalischer Lösung durch Kupferoxyd; Bildung von Oxymalonsäure (Tartronsäure);

von *Adolph Claus.*

Als Producte, welche sich bei der sogenannten Trommer'schen Probe aus dem Traubenzucker bilden, sind in einer vor einigen Jahren veröffentlichen Untersuchung von Reichardt *) Gummi und eine neue Säure von der Formel $C^6H^5O^{10}$ **), Gummisäure, bezeichnet worden. Die Zusammensetzung dieser Säure selbst, und nicht weniger die Ab-

*) Diese Annalen CXXVII, 297.

**) C = 6, O = 8.

leitung ihrer Salze durch directe Addition von Metalloxyden mufs auf den ersten Blick recht unwahrscheinlich erscheinen. Da ich in den letzten Jahren bei einer sehr grofsen Anzahl von Zuckerbestimmungen, namentlich in diabetischem Harn, Gelegenheit hatte, zu beobachten, wie ungemein unsicher die Resultate derselben ausfallen, sobald man nicht stets eine noch ziemlich frisch bereitete Fehling'sche Lösung anwendet *), so war es mir interessant, die Umstände, die für diese Zuckerprobe von Wichtigkeit sind, näher zu studiren. Zunächst richtete ich mein Augenmerk auf die Darstellung der von Reichardt angegebenen Säure, und theile zuvörderst die in dieser Richtung gemachten Erfahrungen im Folgenden kurz mit, ohne auf weitere Untersuchungen, deren Abschlufs noch nicht ganz beendigt ist, vorderhand näher einzugehen.

Nach den Angaben Reichardt's eignet sich *essigsaures* Kupferoxyd ganz vortrefflich für die genannte Reaction. Ich fand das vollständig bestätigt; es gelingt so, in kurzer Zeit bei einer Temperatur von 40 bis 50° C. eine ziemliche Menge des Kupfersalzes zu reduciren, und eine nur wenig roth gefärbte und leicht filtrirbare Flüssigkeit zu erhalten. Dennoch habe ich es vorgezogen, um eine möglichst reine Reaction zu bekommen, sowohl die Gegenwart von Essigsäure, als auch die Anwendung einer höheren Temperatur

*) Für solche Zuckerproben, deren man für längere Zeit täglich mehrere zu machen hat, und bei denen es, wie bei der Untersuchung von diabetischem Harn Behufs pathologischer Versuche, nur auf die relativen Mengen hauptsächlich ankommt, bedient man sich am Besten einer titrirten Kupfervitriollösung, einer bestimmten Kali- und Weinsäurelösung, von denen man stets, wo möglich in dem nämlichen Gefäfs und über derselben Gasflamme, die gleichen Mengen zur Analyse anwendet. Eine Fehling'sche Mischung, von der man täglich mehrmals anzuwenden hat, giebt schon nach einiger Zeit ziemlich bedeutend differirende Resultate.

zu vermeiden. Frisch gefälltes, aus Kupfervitriol dargestelltes Kupferoxyd, das so lange ausgewaschen war, bis im Waschwasser keine Schwefelsäurereaction mehr wahrgenommen werden konnte, wurde mit Traubenzuckerlösung und *wenig* Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur (etwa 12 bis 14^0 C.) gemischt, von Zeit zu Zeit umgeschüttelt und, sobald die alkalische Reaction der Lösung verschwunden war, mit neuen, immer kleinen Mengen Kalilauge versetzt. Nach etwa 14 Tagen waren ungefähr 80 Grm. angewandten Kupferoxyds reducirt, die nach der von Reichardt bestätigten Angabe Fehling's nahezu 36 Grm. Zucker zersetzt haben mufsten. Die über dem Kupferoxydul stehende Lösung war ziemlich intensiv roth gefärbt, liefs sich aber gut filtriren. Mit Essigsäure schwach angesäuert wird sie am Besten mit Bleizuckerlösung gefällt; der Niederschlag ist in der Regel, und wenn man höhere Temperatur ausgeschlossen hat immer, fast rein weifs; nach dem vollständigen Auswaschen zersetzt man ihn rasch mit Schwefelwasserstoff. Das vom Schwefelblei getrennte Filtrat ist schwach gelb gefärbt; es wurde bei möglichst niederer, 40^0 C. nicht übersteigender Temperatur vom Schwefelwasserstoff befreit, sofort mit Ammoniak neutralisirt, und, unter Vermeidung eines Ueberschusses, bei einigen Darstellungen mit Chlorcalcium, bei anderen mit Chlorbaryum gefällt. In beiden Fällen ist der Niederschlag schwach grau gefärbt, setzt sich ziemlich schnell zu Boden, und scheint, nach einiger Zeit unter dem Mikroscop betrachtet, nicht amorph zu sein; von bestimmt ausgebildeten Formen ist freilich Nichts zu erkennen. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure im Exsiccator sind beide Salze vollkommen weifs; dennoch habe ich sie für die Analyse durch Zersetzen mit Schwefelsäure und neues Fällen nach der Neutralisation mit Ammoniak nochmals gereinigt. Die Analysen des im Luftbad bei 100^0 C. bis zum constant bleibenden Gewicht

getrockneten Kalksalzes ergaben für vier Bestimmungen : 36,1, 35,9, 35,95 und 35,6 pC. Kalk. Die Bestimmungen mit der Barytverbindung lieferten für drei Analysen die Zahlen : 59,4, 59,7 und 59,3 pC. Baryt. Eine Zersetzung der Salze unter Ausgabe von sauren Dämpfen, wie sie Reichardt für das Barytsalz angegeben hat, findet beim Trocknen im Luftbad (100 bis 110° C.) *nicht* statt. Die Differenzen dieser Analysen gegenüber den Reichardt'schen Angaben (27,5 pC. Kalk und 53 bis 54 pC. Baryt) erkläre ich mir damit, dafs seine Verbindungen nicht vollständig getrocknet, vielleicht auch durch geringe Mengen der Gummiverbindungen verunreinigt waren; daher auch die merkwürdige Zusammensetzung der Salze nach seinen Analysen — Reichardt hat seine Barytbestimmungen mit dem nur im Exsiccator getrockneten Salz gemacht. — Nach meinen Untersuchungen verlor das Barytsalz, das länger als 14 Tage im Exsiccator gestanden hatte, im Luftbad 8,2 pC. an Gewicht, ohne *im Geringsten* eine Zersetzung zu erleiden, also noch über 8 pC. Wasser. Eine solche wasserhaltige Verbindung wird den von Reichardt a. a. O. S. 303 mitgetheilten sieben Analysen ziemlich genau entsprechen.

Es ergiebt sich nach den vorstehenden Untersuchungen für diese Salze die Zusammensetzung : $\text{ƀ}aO . C^3H^2O^4$ und $\text{Ƀ}aO . C^3H^2O^4$, nach der 35,7 pC. Kalk und 60,0 pC. Baryt verlangt wird. Wie ich schon aus den von Reichardt mitgetheilten Beobachtungen vermuthet hatte, wäre danach diese aus dem Zucker entstandene Säure mit der Tartronsäure von Dessaignes *) gleich zusammengesetzt, die aufserdem auch von Deichsel **) aus der Mesoxalsäure durch Reduction mit Natrium erhalten ist : sie wäre *Oxy-*

*) Diese Annalen LXXXII, 362 und LXXXIX, 339.

**) Zeitschrift f. Chemie 1865, 65.

malonsäure. Neben dem übrigen Verhalten der Salze, soweit ich sie dargestellt habe, stimmt auch die Analyse der freien Säure, aus der Reichardt die Formel $C^6H^5O^{10}$ berechnet hat, ziemlich gut mit der Formel der Oxymalonsäure ($C^3H^4O^5$) überein. — Einen eigenen analytischen Beleg für die Formel der freien Säure kann ich gegenwärtig noch nicht hinzufügen, da ich dieselbe in *vollständig* reinem Zustand, wie sie mir zur Analyse geeignet erschien, nicht in genügender Menge dargestellt habe. In Aether ist die Säure ziemlich schwer löslich; wenigstens werden den concentrirten wässerigen Lösungen, wie man sie durch Zersetzen der Kalk- und Barytverbindungen mit Schwefelsäure erhält, beim Schütteln mit Aether nur sehr geringe Mengen entzogen, die nach dem Verdunsten des Lösungsmittels als säulenförmige, in Wasser und Alkohol leicht zu stark sauren Flüssigkeiten zerfliefsende Krystalle zurückbleiben. Durch Eindampfen der direct aus den Salzen erhaltenen wässerigen Lösungen gelingt es auch nicht leicht, die Säure rein zu erhalten, weil bei der schweren Zersetzbarkeit der Kalk- und Barytverbindung ein geringer Ueberschufs von Schwefelsäure, wenn man nicht zu viel Substanz verlieren will, kaum zu vermeiden ist, und dadurch beim Erwärmen, selbst schon beim Eindunsten im Exsiccator, eine braune Färbung und Abscheidung humusartiger Substanzen bewirkt wird (vgl. Reichardt a. a. O. S. 300). Die durch Extraction mittelst Aether gereinigte Säure läfst sich dagegen, ohne irgend eine Zersetzung zu erleiden, mit Wasser kochen und zur Krystallisation eindampfen.

Als ein Hauptproduct der Oxydation des Traubenzuckers durch Kupferoxyd tritt die Oxymalonsäure jedenfalls *nicht* auf, denn die Mengen derselben, die man bei der Reaction erzielen kann, sind verhältnifsmäfsig sehr gering; unzweifelhaft bildet sich aufser ihr stets Ameisensäure, unter vielen

Umständen ferner Oxalsäure und vielleicht auch Essigsäure, so dafs, wenn nun auch noch zugleich eine dem Dextrin nahestehende Gummiart (Reichardt) erzeugt wird, der Oxydationsprocefs, wie man leicht einsieht, kein einfacher sein kann. Mit einer eingehenderen Untersuchung, unter welchen Verhältnissen die Bildung der einen oder der anderen der genannten Verbindungen in vorwiegender Menge stattfindet, bin ich gerade beschäftigt. Dafs durch veränderte Umstände eine Modificirung im Verlauf der Einwirkung stattfindet, die *nicht allein* von der Zersetzung des Zuckers durch überschüssiges Kali abhängt, davon habe ich mich durch zahlreiche Versuche überzeugen können.

Nachdem von Liebig*) die Bildung von Weinsäure, von Carlet**) und von Hornemann***) die von Traubensäure und Weinsäure aus dem Zucker durch Oxydation mittelst Salpetersäure festgestellt ist, mufs diese Entstehung der Oxymalonsäure bei der Oxydation mittelst Kupferoxyds doppelt interessant erscheinen. Für die sichere Constatirung ihrer Identität mit der von Dessaignes aus Weinsäure erhaltenen sogenannten Tartronsäure möchten noch weitere vergleichende Studien nöthig sein. Ich hoffe die Resultate derselben bald näher mittheilen zu können.

---

*) Diese Annalen CXIII, 1.

**) Daselbst CXVII, 143; Zeitschr. f. Chem. u. Pharm. 1862, 79.

***) Journ. f. prakt. Chemie LXXXIX, 283.

Freiburg, 31. Januar 1868.

Ueber den Propylphycit und die Claus'schen Versuche über denselben;

von *L. Carius.*

Vor zwei bis drei Jahren habe ich den Beginn einer Versuchsreihe mitgetheilt, welche vorzüglich den Zweck hatte, mehrsäuerige Alkohole und sich an diese anschliefsende Säuren, zum Theil die sogenannten Fruchtsäuren synthetisch darzustellen. Ich bin leider in der Fortsetzung dieser Versuche wiederholt unterbrochen worden, habe aber nicht aufgehört, darüber theils selbst zu arbeiten, theils im hiesigen Laboratorium dahin zielende Arbeiten zu veranlassen. Diefs gilt besonders auch für den Propylphycit, über den jetzt eine fast vollendete Untersuchung durch Herrn G. Wolff vorliegt. Herr Wolff wird diese zu einer Inaugural-Dissertation benutzen, und ihre Veröffentlichung dadurch nothwendig noch kurze Zeit verzögert werden; ich darf indessen auf einige seiner Resultate hier Bezug nehmen.

Eine Fortsetzung meiner Untersuchung über den Propylphycit war schon nöthig, weil sich die theoretischen Ansichten seit jener Zeit wesentlich befestigt, zum Theil verändert haben, und seine Natur als *viersäuriger Alkohol* unwahrscheinlich wurde. Kekulé *) machte zuerst darauf aufmerksam, dafs der Propylphycit wahrscheinlicher eine dem sogenannten dreibasischen Ameisenäther analoge Constitution habe. Später hat Claus **) eine Hypothese über denselben Gegenstand veröffentlicht und glaubt diese neuerdings ***) durch den Versuch bestätigt zu haben. Claus hält danach

*) Diese Annalen CXXXVII, 145.

**) Dessen Lehrbuch der theoretischen Chemie.

***) Diese Annalen CXLVI, 244.

die Substanz für eine um die Elemente OH_2 ärmere, den Aldehyd der Glycerinsäure.

Die folgende Mittheilung zeigt, dafs Claus einen *ganz anderen Körper* erhalten hat als ich.

Der Propylphycit ist, wie alle sich direct daran schliefsenden Körper, sehr leicht oxydirbar; so auch das Chlorbromid $C_3H_5BrCl_2O$, welches ich aus Dichlorhydrin des Glycerins darstellte. Claus hat dasselbe dargestellt, hat den von mir angegebenen Weg aber dahin verändert, dafs er zugleich Wasser zusetzte. Es ist möglich, dafs durch diesen Zusatz theilweise eine Wasserstoffentziehung eingetreten ist, vielleicht: $C_3H_5BrCl_2O - H_2 = C_3H_3BrCl_2O$, welches die Zusammensetzung des Bromlactylchlorids hätte, und mit Wasser oder Barythydrat eine Säure oder Aldehyd liefern mufs. Da das Dichlorbromhydrin, wie ich schon früher zeigte, nicht unzersetzt destillirt, so war es schwer, dasselbe rein zu erhalten. Herr Wolff hat nun aber von demselben, sowie von dem von ihm erhaltenen Trichlorhydrin, $C_3H_5Cl_3O$, sehr schön *krystallisirende* Krystallwasserverbindungen, $C_3H_5BrCl_2O$, OH_2, erhalten, welche diese Körper sicher rein darstellen lassen.

Ich habe allerdings in meiner Abhandlung nicht besonders erwähnt, dafs sich bei Zersetzung des Chlorbromids durch Barytwasser eine Säure bilde, aber hervorgehoben, dafs bei nur wenig energischer Reaction *complicirte Zersetzungen* eintreten. Aus den Versuchen von Herrn Wolff weifs ich nun, dafs wahrscheinlich immer solche secundäre Zersetzungen unter Bildung veränderlicher Mengen von Säuren stattfinden; aber gerade hier scheint mir ein Beweis zu sein, dafs Claus ein anderes Chlorbromid hatte, als ich. Claus giebt an, „absolut *keine* Oxalsäure“, sondern nur Kohlensäure als solches Zersetzungsproduct erhalten zu haben; Herr Wolff hat dagegen *stets* Oxalsäure und Koh-

lensäure als Baryumsalze erhalten, wie Claus neben Spuren einer chloroformähnlich riechenden flüchtigen Flüssigkeit.

Eine *krystallisirbare* Salze bildende Säure, aufser der genannten Oxalsäure, habe weder ich noch Herr Wolff jemals im rohen Propylphycit, noch leider auch (es sei denn in Spuren) durch Oxydation desselben in irgend einer Art erhalten können, und ich kann also auch aus dem Umstande, dafs Claus *Glycerinsäure* in so reichlicher Menge erhalten hat, nur schliefsen, dafs er nicht dieselben Körper unter Händen hatte, wie ich.

Aufser der eben besprochenen Erklärung der Claus'-schen Resultate giebt es noch eine zweite, welche hier zum Theil *sicher* zutrifft. Ich habe früher *) gezeigt, dafs durch Einwirkung von Wasser auf *Aethylenbromür Aldehyd* entsteht, während bekanntlich Metallsalze u. s. w. die von Wurtz entdeckten Aethylenverbindungen liefern. Dafs diefs keine einzeln stehende Thatsache ist, habe ich schon damals angedeutet und seitdem *mehrfach* bestätigt gefunden. Einer eben solchen Reaction ist aber auch, und zwar auffallend leicht, das Dichlorbromid fähig. Wenn also Claus wirklich das reine Dichlorbromid gehabt hat, so mufs sich dieses bei seinen Versuchen in analoger Weise, hier unter Bildung des Glycerinsäure-Aldehyds, zersetzt haben, wie das Aethylenbromür Acetaldehyd liefern kann. — Herr Wolff hat die erwähnte Zerlegung des Dichlorbromhydrins durch Wasser schon im Anfang des letzten Winters ausgeführt; sie findet schon unter 100°, rasch aber bei 120° statt; es entsteht ClH, BrH und während sehr leicht complicirte Zerstörung eintritt eine amorphe Substanz, welche durch ihre Reactionen *bestimmt* verschieden ist vom Propylphycit; Herr Wolff hat sie nicht analysirt, weil sie keine gut characterisirten Verbindungen

*) Diese Annalen CXXXI, 172.

lieferte. Der Theorie nach mufs hier, wie wir erwarteten, ein Körper von der Zusammensetzung des Glycerinsäure-Aldehyds entstehen. Der Körper reducirt weit leichter Silber als der Propylphycit und zeigt die auch von Claus gefundene Eigenschaft, bei langsamem Verdampfen seiner Lösung an der Luft saure Reaction anzunehmen. Da nun Claus gefunden hat, dafs sich dabei Glycerinsäure bildet, so wird weiter deren Vorkommen in der erst erhaltenen Lösung darauf beruhen, dafs dieser Aldehyd durch die von Claus ausgeführte Behandlung mit schwefelsaurem Silber oxydirt wurde. Den Versuchen von Herrn Wolff zufolge ist die Bildung dieses Aldehyds auch bei Anwendung von Barythydrat schwer ganz zu vermeiden. Besonders reichlich entsteht er, wie zu erwarten war, wenn in wässeriger Lösung bei nur allmäligem Zusatz von Barythydrat gearbeitet wird, woraus sich erklärt, dafs ich ihn früher nicht beobachtete. Einmal aber habe ich eine *Krystallmasse* *) erhalten, indem ich wie Claus schwefelsaures Silber angewandt hatte, welche der Formel $C_3H_6O_4$ entsprechend zusammengesetzt war, und deren Lösung sauer reagirte.

Die Entstehung des Aldehyds würde eine ähnliche metamere Umsetzung voraussetzen, wie bei dem ersten Beispiel dieser Reaction :

$$COH, H, Br\ CH, Cl\ CH_2, Cl \ :\ COH, H_2\ COH, H\ CO, H$$

$$CH_2, Br\ CH_2, Br \ :\ CH_2\ CO, H.$$

Den Propylphycit betrachte ich seit lange nicht mehr als einen viersäurigen Alkohol im gewöhnlichen Sinne, und glaube ihn seiner Entstehung gemäfs als Hydroxylglycerin betrachten zu können :

$$C(OH)_2H\ \ COH, H\ COH, H_2.$$

*) a. a. O. S. 80.

Zum Schlusse hebe ich hervor, dafs die Untersuchung des Herrn Wolff aufser dem Genannten die Oxydationsproducte, Aether und Sulfide des Propylphycits betraf, und dafs er jetzt noch mit Untersuchung der sich an den Propylphycit anschliefsenden Cyanverbindungen beschäftigt ist, indem ich erwarte, dafs er so zu Säuren von der Zusammensetzung

$C_4H_8O_5$ und $C_6H_8O_7$
Phycitsäure Citronsäure

gelange. Ich möchte Herrn Wolff hierdurch das Recht der Beendigung seiner Untersuchung wahren.

Marburg, 10. Mai 1868.

Ueber das Baryumalkoholat;

von *M. Berthelot* *).

Im Verlauf meiner Untersuchungen über die Bildung des äthylameisensauren Baryts, welchen ich auf die Art dargestellt habe, dafs ich Kohlenoxyd in der Kälte auf eine alkoholische Lösung von Baryt einwirken liefs **), habe ich

*) Bulletin de la société chimique, nouvelle série, VIII, 389.

**) Bull. de la soc. chim., nouv. sér., VI, 1. [Berthelot gab in dieser vorläufigen Mittheilung an, dafs trockenes Kohlenoxydgas bei gewöhnlicher Temperatur durch in absolutem Alkohol gelöstes Baryumalkoholat langsam absorbirt wird, unter Bildung eines äthylameisensauren Baryts $C_2O_2(C_4H_5BaO_2)$, welcher mit dem propionsauren Baryt $C_6H_5BaO_4$ isomer aber in vollkommen wasserfreiem Alkohol löslich ist und durch Wasser sofort zu Alkohol und ameisensaurem Baryt zersetzt wird. Wasserfreies Natrium-

constatirt, dafs durch die Einwirkung von Baryt auf Alkohol ein Baryumalkoholat entsteht, dessen Zusammensetzung der der Verbindungen analog ist, welche sich bei der Einwirkung der Alkalimetalle auf wasserfreien Alkohol bilden :

Baryumalkoholat $C_4H_5BaO_2$;

Natriumalkoholat $C_4H_5NaO_2$.

Mit anderen Worten : Die Elemente des Wassers werden aus dem Alkohol durch den Baryt in dem Augenblick, wo sich eine Verbindung der beiden Körper bildet, ausgeschieden.

Diese Verbindung kann in der Art erhalten werden, dafs man eine alkoholische Barytlösung kocht; sie scheidet sich dann in unlöslicher Form ab. Man decantirt sie und trocknet sie rasch bei 100° in einem Strome von *vollkommen trockenem* Wasserstoffgas. Letztere Operation ist schwierig auszuführen und die geringste Nachlässigkeit vereitelt den Erfolg.

Ich habe die Mengen Alkohol und Baryt bestimmt, welche durch die Einwirkung von Wasser auf diese Verbindung wieder entstehen. Letztere ergab 68,0 pC. Baryt und 39,0 pC. Alkohol (zusammen 107,0), während sich aus der oben gegebenen Formel 67,4 pC. Baryt und 40,5 pC. Alkohol (zusammen 107,9) berechnen. Die Summe der Mengen des Baryts und des Alkohols ist gröfser als das Gewicht der ursprünglichen Verbindung, was die Elimination der Elemente des Wassers bei der Bildung der letzteren beweist.

Läfst man diese Verbindung auch nur mit einem Theile der Flüssigkeit, in welcher sie sich bildete, zusammen, so

---

alkoholat absorbirt auch das Kohlenoxyd unter Bildung eines äthylameisensauren Salzes, während zugleich eine kleine Menge propionsaures Salz entsteht. *D. R.*]

löst sie sich bei dem Erkalten wieder auf unter Bildung einer concentrirteren Flüssigkeit, als die ursprüngliche war. Ich habe so Flüssigkeiten erhalten, welche bis zu 2,138 Grm. wasserfreien Baryt in 10 Cubikcentimeter enthielten. Das specifische Gewicht war 1,031 bei 9°, was eine beträchtliche Contraction anzeigt.

Ueber die Einwirkung des Chlorcyans auf das Zinkäthyl;

von *H. Gal* *).

Die Cyanwasserstoffsäure spaltet sich bei der Einwirkung von Kali in Ameisensäure und Ammoniak, gemäfs der Gleichung :

$$C_2HN + 4\,HO = C_2H_2O_4 + NH_3.$$

Für diese Reaction ist schwer zu sagen, in welchem der beiden resultirenden Körper der Wasserstoff der Cyanwasserstoffsäure steckt. Ersetzt man den Wasserstoff der letzteren Substanz durch ein Alkoholradical, C_4H_5 z. B., und läfst man das Kalihydrat auf diese neue Verbindung einwirken, so sollte man, durch die Untersuchung der da statthabenden Zersetzung, zur Beantwortung der Frage kommen.

---

*) Compt. rend. LXVI, 48.

Nun giebt es aber zwei solche isomere Verbindungen: eine bei 98⁰ siedende, welche, wie diefs Dumas, Malaguti und Leblanc gezeigt haben, folgende Zersetzung erleidet:

$$C_4H_5C_2N + 4HO = C_6H_6O_4 + NH_3;$$

und eine bei 82⁰ siedende, für welche nach Hofmann die Reaction ist:

$$C_4H_5C_2N + 4HO = C_2H_2O_4 + C_4H_5H_2N.$$

Die erstere Gleichung sagt uns also, dafs C_4H_5 an die Stelle von 1 Aeq. Wasserstoff in der Ameisensäure tritt und dafs mithin unter den Zersetzungsproducten der Cyanwasserstoffsäure die Ameisensäure es ist, in welcher wir den Wasserstoff dieser Wasserstoffsäure suchen müssen. — Die zweite Gleichung sagt uns das Gegentheil und spricht dafür, dafs der Wasserstoff der Cyanwasserstoffsäure sich in dem Ammoniak wiederfindet.

Die Frage bleibt also unentschieden, in Folge der Existenz dieser beiden isomeren Verbindungen. Zieht man jedoch die Darstellungsweise dieser beiden Aether in Betracht, so möchte man versucht sein, den zweiten als das wahrhaftige Derivat der Cyanwasserstoffsäure zu betrachten; man erhält ihn nämlich durch die Einwirkung des Jodäthyls auf das Cyansilber:

$$C_4H_5J + AgC_2N = C_4H_5C_2N + AgJ.$$

Diese Gleichung scheint doch anzudeuten, dafs dieser Aether durch die Substitution von C_4H_5 an die Stelle des Silbers im Cyansilber und folglich an die Stelle des Wasserstoffs in der Cyanwasserstoffsäure resultirt.

Aber wenn man gasförmiges Chlorcyan auf Zinkäthyl einwirken läfst, so erhält man, wie der Versuch mir gezeigt

hat, eine bei 98⁰ siedende, mit dem länger bekannten Cyanwasserstoffsäureäther identische Flüssigkeit. Die Gleichung für diese Reaction ist die folgende :

$$C_2NCl + C_4H_5Zn = C_4H_5C_2N + ZnCl.$$

Diese Bildungsweise der Aether ist eine eben so allgemeine, als die, welche auf der Einwirkung des Jodäthyls auf das entsprechende Silbersalz beruht; man müfste somit erwarten, dafs dieses Verfahren dieselbe Verbindung ergebe, wie die von Meyer in Anwendung gebrachte Reaction, was aber, wie eben bemerkt, nicht der Fall ist; so dafs nach allen Untersuchungen über die Cyanwasserstoffsäure es jetzt unmöglich ist zu sagen, welche Constitution derselben wirklich zukommt und welcher von den bekannten beiden isomeren Aethern als dieser Säure homolog zu betrachten ist.

Berichtigungen zu Band CXLVI.

S. 37, Zeile 3 u. 5 v. o. und Z. 2 u. 3 v. u. *lies* Aeth*a*nsulfosäure resp. Aeth*a*nbisulfosäure *statt* Aeth*e*nsulfosäure resp. Aeth*e*nbisulfosäure.

S. 276, Zeile 8 v. o. *lies* Erweichung des Glases *statt* Entweichung des Gases.

Ausgegeben den 27. Juni 1868.

ANNALEN
DER
CHEMIE UND PHARMACIE.

CXLVII. Bandes zweites Heft.

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium des Professor Kolbe.

LX. Untersuchung einiger Salze der natürlichen und künstlichen Valeriansäure;

von Dr. *C. Stalmann.*

Auf Veranlassung des Herrn Professor Kolbe habe ich die in der Baldrianwurzel enthaltene natürliche Valeriansäure und die Valeriansäure, welche man durch Oxydation des Amylalkohols darstellt, nebst einigen der beiderseitigen Salze in Bezug auf die Frage untersucht, ob diese beiden Säuren identisch oder isomer seien. Es war nämlich von Technikern und Pharmaceuten behauptet worden, es herrschten zwischen beiden Säuren Verschiedenheiten, die sich vorzugsweise im Chininsalze äufsern sollten. Wie aus Nachfolgendem hervorgeht habe ich dergleichen Unterschiede, mit einer einzigen Ausnahme, welche noch dazu bei den Chininsalzen nicht stattfindet, nicht zu constatiren vermocht.

Die natürliche Säure, welche aus der hiesigen chemischen Fabrik ätherischer Oele der Herren Emil Sachse und Lampe bezogen worden war, habe ich einer mehrfachen Rectification unterworfen und das bei 175° C., dem Siedepunkte des reinen Hydrats, Uebergehende besonders auf-

gefangen. Um die völlige Reinheit der Substanz festzustellen, wurde dieses constant siedende Product der Verbrennung mit Kupferoxyd unterworfen :

0,3396 Grm. gaben 0,733 Kohlensäure und 0,3025 Wasser = 58,8 pC. C und 9,89 pC. H; die Formel $C_{10}H_9O_3 . HO$ fordert 58,8 pC. C und 9,8 pC. H.

Die künstliche Säure stellte ich mir aus Amylalkohol mit Chromsäure nach verschiedenen Vorschriften dar, von welchen sich die in Kolbe's Lehrbuch, Bd. I, S. 867 als die beste bewährte. Das Product, welches ich erhielt, siedete, rectificirt, bei 174°,6 C. Der Unterschied zwischen den beiderseitigen Siedepunkten ist so unbedeutend, dafs man sie wohl als übereinstimmend anzunehmen berechtigt ist.

0,1670 Grm. dieser Säure mit Kupferoxyd verbrannt gaben 0,3605 Kohlensäure und 0,1557 Wasser, entsprechend 58,8 pC. C und 10,3 pC. H; nach der Formel $C_{10}H_9O_3 . HO$ berechnet sich 58,8 pC. C und 9,8 pC. H.

Auch im Geruch stimmen beide Säuren völlig mit einander überein.

Mittelst dieser Säuren stellte ich die Baryt-, Strontian-, Zinkoxyd- und Chininsalze dar.

1. *Die Barytsalze* wurden durch Neutralisation von Barytwasser mittelst der betreffenden Säure gewonnen.

Während das Barytsalz der natürlichen Säure im Vacuum über Schwefelsäure leicht in grofsen Blättern krystallisirte, war es unmöglich, das aus der künstlichen Säure dargestellte zur Krystallisation zu bringen; weder die wässerige, noch die alkoholische Lösung gab Krystalle, die eine wie die andere Lösung ging beim Verdunsten des Lösungsmittels in einen zähflüssigen Syrup über. Mehrfach wiederholte Operationen gaben immer dasselbe Resultat.

Diese Abweichung zwischen den beiden Barytsalzen wurde schon von Dumas (Annal. de chim. et phys. T. LXXIII, pag. 135; und diese Annalen XXXV, 148) und ferner von

Lucian Bonaparte bemerkt (Journ. f. pract. Chemie XXX, 310); letzterer giebt jedoch nicht an, was für eine Säure er bei seinem Versuche verwandt hat.

Dafs der valeriansaure Baryt aus natürlicher Säure nach der Formel $BaO . C_{10}H_9O_3 + 2$ aq. zusammengesetzt ist, und dafs die Krystalle 2,5 pC. vom Krystallwasser an der Luft verlieren, während sie den Rest erst bei erhöhter Temperatur abgeben (Chancel), wurde durch die von mir angestellte Analyse bestätigt.

Von dem an der Luft aufbewahrten Salze verloren 0,7851 Grm. bei anhaltender Erhitzung auf 80° C. 0,0571 Wasser = 7,2 pC., dazu die 2,5 pC., welche das Salz an der Luft verlor = 9,7 pC.; die Formel $BaO . C_{10}H_9O_3 + 2 HO$ verlangt 9,6 pC.

0,2720 Grm. jenes getrockneten Salzes gaben 0,1885 $BaO . SO_3$, entsprechend 45,5 pC. BaO; die Formel $BaO . C_{10}H_9O_3$ fordert 45,1 pC.

2. *Die Strontiansalze*, dargestellt durch Auflösen von kohlensaurem Strontian (frisch gefällt) in der betreffenden Säure, wurden beim Verdampfen der wässerigen Lösung im Vacuum über Schwefelsäure in blätterigen Krystallen erhalten, von denen die der natürlichen Säure besser ausgebildet waren, als die der künstlichen.

Die bei 100° C. getrockneten Salze wurden analysirt,

a. von dem aus natürlicher Säure dargestellten Salz gaben :

0,141 Grm. 0,0905 SrO, SO_3 = 36,2 pC. SrO.

0,1825 Grm. 0,1180 SrO, SO_3 = 36,2 pC. SrO.

b. von dem aus künstlicher Säure dargestellten :

0,1154 Grm. 0,0730 SrO, SO_3 = 35,69 pC. SrO.

Die Formel $SrO, C_{10}H_9O_3$ fordert 35,7 pC.

Die über Schwefelsäure getrockneten Salze erlitten bei längerer Erhitzung auf 100° C. einen Verlust von 1,3 pC. resp. 2,5 pC. Da die Formel $SrO, C_{10}H_9O_3 + HO$ 5,8 pC. Wasser verlangen würde, so entspricht jener Verlust bei weitem nicht 1 At. Krystallwasser; über 100° C. durfte die

Erhitzung nicht getrieben werden, weil schon bei dieser Temperatur die Salze eine geringe Zersetzung erlitten.

3. *Die Zinksalze*, erhalten durch Auflösen von frisch gefälltem kohlensaurem Zinkoxyd, krystallisiren ebenfalls in einander gleichen Blättern, von denen die aus natürlicher Säure besser ausgebildet erhalten wurden, als die aus künstlicher Säure.

Die über Schwefelsäure getrockneten Salze gaben bei der Analyse folgende Zahlen:

a. aus natürlicher Säure dargestelltes Zinksalz:

0,2090 Grm. gaben 0,0642 ZnO = 30,6 pC. ZnO.

0,3424 Grm. gaben 0,1050 ZnO = 30,7 pC. ZnO.

b. aus künstlicher Säure:

0,2320 Grm. gaben 0,0722 ZnO = 31,1 pC. ZnO.

0,3066 Grm. gaben 0,0935 ZnO = 30,5 pC. ZnO.

Die Formel ZnO, $C_{10}H_9O_3$ fordert 30,35 pC.

Beim Erhitzen schmolzen beide Salze bei circa 80° C. unter Verlust an Valeriansäure und Ausscheidung von Zinkoxyd.

4. *Die Chininsalze.* — Pharmaceuten und Techniker hatten, wie schon angeführt, behauptet, dafs grade zwischen diesen Salzen Verschiedenheiten stattfinden. Ich kann in Folge der angestellten Untersuchungen mich dieser Ansicht, soweit sie chemische und krystallographische Unterschiede betrifft, nicht anschliefsen.

Beide Salze sind in diesen Beziehungen identisch, eine Ansicht, welche schon Prinz Lucian Bonaparte (Journ. f. pract. Chemie XXX, 305) ausgesprochen hat.

Jedoch habe ich eine andere Formel für die Chininsalze berechnet, als jener angiebt (daselbst XXX, 314).

Nicht aus 1 Aeq. Säure, 1 Aeq. Chinin und 2 Aeq. Wasser bestehen die Krystalle des valeriansauren Chinins, sondern aus 1 Aeq. Säure, 1 Aeq. Chinin und 1 Aeq. Wasser.

Beide Salze, dargestellt durch Zersetzen des betreffenden valeriansauren Natrons mit schwefelsaurem Chinin, wurden in den von Bonaparte beobachteten Nadeln erhalten. Ueber Schwefelsäure getrocknet gaben die Salze bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd und vorgelegtem metallischem Kupfer :

a. das aus natürlicher Säure dargestellte valeriansaure Chinin :

0,3321 Grm. 0,8500 CO_2 und 0,2509 HO = 69,8 pC. C u. 8,3 pC. H.
0,6085 Grm. 1,5624 CO_2 und 0,4572 HO = 70,02 pC. C u. 8,3 pC. H.

b. das aus künstlicher Säure dargestellte valeriansaure Chinin :

0,2647 Grm. 0,6808 CO_2 und 0,2093 HO = 70,14 pC. C u 8,78 pC. H.
0,2808 Grm. 0,7237 CO_2 und 0,2104 HO = 70,28 pC. C u. 8,32 pC. H.

Die Formel $C_{40}H_{24}N_2O_4 . HO . C_{10}H_9O_3$ verlangt 70,2 pC. C und 7,9 pC. H, dagegen die Formel $C_{40}H_{24}N_2O_4, HO . C_{10}H_9O_3 . HO$ 68,9 pC. C und 8,04 pC. H.

Der Unterschied zwischen beiden Formeln macht sich namentlich im Kohlenstoffgehalt bemerklich, weniger im Wasserstoffgehalt. Da jedoch vier Analysen mit dem aus der ersten Formel berechneten Kohlenstoffgehalt viel genauer übereinstimmen, als mit dem aus letzterer berechneten, so unterliegt es wohl keinem Zweifel, dafs die Formel $C_{40}H_{24}N_2O_4 . HO . C_{10}H_9O_3$ die richtige ist. Die Bestimmung des Stickstoffgehaltes würde aller Wahrscheinlichkeit nach keinen Aufschlufs über die richtige Formel gegeben haben, weil der Stickstoffgehalt nach der einen Formel berechnet nur um 0,2 pC. von dem aus der anderen Formel hergeleiteten abweicht.

Bonaparte's Angaben verlieren jedoch noch dadurch an Werth, dafs er keinen Beleg für die Richtigkeit seiner Formel anführt, aufser den einen, dafs valeriansaures Chinin

beim Schmelzen $3^1/_3$ pC. Wasser = 1 Atom HO verlieren soll (Journ. f. pract. Chemie XXX, 313 u. 314). Nach seiner eigenen Formel berechnet sich jedoch 1 Atom Wasser zu 2,07 pC. und nicht zu $3^1/_3$ pC.; ferner ergaben angestellte Versuche, dafs bei dieser Erhitzung auf circa 85° C., dem Schmelzpunkte des Salzes, das valeriansaure Chinin nicht nur Wasser, sondern auch Valeriansäure verliert, wie sich dadurch beweisen liefs, dafs die alkoholische Lösung der geschmolzenen Masse durch Wasser gefällt wurde. Bei einem derartigen Versuch verlor valeriansaures Chinin aus natürlicher Säure 6,19 pC., aus künstlicher Säure 6,3 pC.

Die Krystallisationsunfähigkeit des aus künstlicher Säure dargestellten valeriansauren Baryts ist der einzige erhebliche Unterschied, welchen ich zwischen den beiderseitigen Salzen aufzufinden vermocht habe; er beweist aber wohl hinlänglich, dafs die beiden Säuren nicht identisch, sondern isomer sind. Anderweitig noch anzustellende Untersuchungen werden die Richtigkeit dieser Ansicht noch mehr herausstellen.

Leipzig, August 1867.

LXI. Ueber Methintrisulfonsäure, das Anfangsglied einer neuen Säurereihe;

von Dr. *M. Theilkuhl.*

Schon seit längerer Zeit hat Professor Kolbe auf die Aehnlichkeit zwischen den gewöhnlichen organischen Säuren (*Carbonsäuren*) und den organischen Schwefelsäuren (*Sulfonsäuren*) hingewiesen. Diese Aehnlichkeit ist desto deutlicher zu Tage getreten, je mehr Sulfonsäuren entdeckt und je genauer sie untersucht sind. Bis jetzt sind nur Mono- und

Disulfonsäuren bekannt gewesen, welche den Mono- und Dicarbonsäuren entsprechen. Aufserdem kennt man dreibasische Säuren, worin das zweiwerthige Kohlensäureradical (C_2O_2) und das zweiwerthige Schwefelsäureradical (S_2O_4) sich ergänzend neben einander fungiren, die deshalb den Namen *Carbosulfonsäuren* verdienen, z. B. die Essigschwefelsäure, Bernsteinschwefelsäure, Phtalschwefelsäure u. a. m.

Von den den Tricarbonsäuren (Aconitsäure, Citronensäure u. s. w.) entsprechenden Trisulfonsäuren, deren Existenz Kolbe schon vor acht Jahren in seinem Lehrbuche der org. Chemie Bd. II, S. 743 bestimmt voraussagte, war merkwürdiger Weise bis jetzt noch keine dargestellt worden. Es ist mir gelungen, diese Lücke auszufüllen, und in der Methintrisulfonsäure gleich das Anfangsglied einer solchen Säurereihe zu entdecken.

Die Erreichung dieses Zieles lag ursprünglich nicht in meiner Absicht; ich ging vielmehr darauf aus, die der *Isäthionsäure* (Oxyäthylschwefelsäure) entsprechende *Oxymethylsulfonsäure* auf dieselbe Weise zu gewinnen, wie Meves zur ersteren (durch Behandlung von ätherschwefelsaurem Baryt mit Schwefelsäureanhydrid) gelangte *). Aus der Oxymethylsulfonsäure wollte ich dann durch Behandlung mit Fünffach-Chlorphosphor u. s. w., ähnlich wie Kolbe aus der *Isäthionsäure* das *Taurin* künstlich darstellte **), die diesem homologe und dem *Glycocoll* analoge *Amidomethylsulfonsäure* gewinnen.

Zu dem Zwecke übergofs ich vorsichtig getrockneten methyloxydschwefelsauren Kalk mit einem grofsen Ueberschufs (der sechsfachen Menge) einer stark rauchenden Schwefelsäure, welche etwa 10 pC. Anhydrid enthielt, und erhitzte das Ganze einen Tag lang im Wasserbade, wobei

*) Diese Annalen CXLIII, 196.

**) Daselbst CXXII, 33.

unter Verkohlung der Substanz reichliche Entwickelung von schwefliger Säure stattfand. Den Inhalt des Kolbens gofs ich in Wasser, kochte die stark saure Flüssigkeit einige Stunden, um etwa noch unzersetzte Methyloxydschwefelsäure zu zerstören, neutralisirte mit kohlensaurem Bleioxyd, um die überschüssige Schwefelsäure fortzuschaffen, filtrirte, fällte aus dem Filtrat das Blei mit Schwefelwasserstoff aus, kochte zur Verjagung des letzteren, neutralisirte mit reinem kohlensaurem Kalk, dampfte zur Krystallisation ein und erhielt das Kalksalz in schön ausgebildeten, kurzen, derben Prismen.

Das lufttrockene Salz verlor beim Erhitzen auf 120° C. 21,8 pC. an Krystallwasser, und das so getrocknete Salz gab bei der Analyse folgende Resultate :

1,567 Grm gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd und vorgelegtem chromsaurem Bleioxyd 0,149 Wasser und 0,214 Kohlensäure.

2,157 Grm ebenso verbrannt gaben 0,2060 Wasser und 0,2735 Kohlensäure.

0,498 Grm des Salzes lieferten mit Schwefelsäure befeuchtet und geglüht 0,3030 schwefelsauren Kalk.

0,576 Grm. des Salzes gaben beim Glühen mit Aetzkalk 1,2377 schwefelsauren Baryt.

Aus diesen Daten berechnet sich folgende procentische Zusammensetzung :

C	3,59	3,72 u. 3,46
H	1,05	
S	29,51	
Ca	17,90	
O	47,95	
	100,00.	

Die procentische Zusammensetzung des erwarteten *oxymethylsulfonsauren Kalkes* ist aber nach der Formel

$C_2\left\{\begin{matrix} H_2 \\ HO_2 \end{matrix}\right\}[S_2O_4]O_2Ca$:

C_2	12	9,16
H_3	3	2,29
S_2	32	24,43
Ca	20	15,27
O_8	64	48,85
	131	100,00.

Es lag nun der Schlufs nahe, dafs vielleicht die Einwirkung der Schwefelsäure noch weiter gegangen sei und dafs sich *Oxymethylendisulfonsäure* gebildet habe. Die procentische Zusammensetzung des Kalksalzes dieser Säure nach der Formel $C_2\left\{\begin{matrix}H\\HO_2\end{matrix}\right\}\left[\begin{matrix}S_2O_4\\S_2O_4\end{matrix}\right]O_4Ca_2$ ist :

C_2	12	5,22
H_2	2	0,87
S_4	64	27,82
Ca_2	40	17,39
O_{14}	112	48,70
	230	100,00.

Auch diese Zusammensetzung differirt von der gefundenen sehr bedeutend. Ich kam daher zu der Vermuthung, dafs es mir vielleicht gelungen sei, eine *Trisulfonsäure* zu erhalten. War diese eine *Oxysäure*, so berechnete sich die Zusammensetzung nach der Formel

$C_2(HO_2)\left[\begin{matrix}S_2O_4\\S_2O_4\\S_2O_4\end{matrix}\right]O_6Ca_3$ zu :

C_2	12	3,65
H	1	0,30
O_{20}	160	48,63
S_6	96	29,18
Ca_3	60	18,14
	329	100,00.

Enthielt dagegen die fragliche Trisulfonsäure *kein Hydroxyl*, so war nach der Formel $(C_2H)'''\left[\begin{matrix}S_2O_4\\S_2O_4\\S_2O_4\end{matrix}\right]O_6Ca_3$ die procentische Zusammensetzung :

C_2	12	3,83
H	1	0,32
O_{18}	144	46,01
S_6	96	30,67
Ca_3	60	19,17
	313	100,00.

Der Wasserstoffgehalt war also zu hoch und die übrigen Bestandtheile zu niedrig gefunden worden. Ich schlofs daraus, dafs in dem analysirten Salze noch Krystallwasser enthalten sei, welches erst bei höherer Temperatur fortgehen möchte. Beim Erhitzen des Salzes bis 180° entwichen in der That 4,2 pC. HO, was auf obige Formel berechnet noch 2 Atome Krystallwasser ausmacht, während der frühere Verlust von 21,8 pC. nach dieser Formel 10 Atomen Krystallwasser entspricht. Die danach ausgeführte Umrechnung der procentischen Zusammensetzung nach der Formel

$$(C_2H)'''\left[\begin{matrix}S_2O_4\\S_2O_4\\S_2O_4\end{matrix}\right]O_6Ca_3 + 2\,aq.$$ ergiebt :

	Berechnet		Gefunden	
C_2	12	3,62	3,46	3,72
H_3	3	0,91	1,05	1,05
S_6	96	29,00	29,51	—
Ca_3	60	18,13	17,90	—
O_{20}	160	48,34	—	—
	331	100,00.		

Es wurde sodann das ganz entwässerte Kalksalz der Analyse unterworfen.

1,2205 Grm. des ganz entwässerten Salzes gaben mit Kupferoxyd und chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,1730 Kohlensäure und 0,0596 Wasser.

0,5813 Grm. derselben Substanz gaben mit Schwefelsäure befeuchtet und geglüht 0,3747 schwefelsauren Kalk.

0,5710 Grm. entwässertes Salz gaben beim Schmelzen mit Soda und Salpeter und Fällen mit Chlorbaryum 1,2735 schwefelsauren Baryt.

Zur Vergleichung dieser Resultate mit der berechneten procentischen Zusammensetzung diene folgende Zusammenstellung :

	Berechnet		
	Oxysäure	*oxylfreie Säure*	Gefunden
C	3,65	3,83	3,85
H	0,30	0,32	0,54
S	29,18	30,67	30,63
Ca	18,24	19,17	19,00
O	48,63	46,01	—

Daraus ergiebt sich wohl ohne allen Zweifel, dafs die betreffende Säure die Zusammensetzung $(C_2H)'''\left[\begin{matrix}S_2O_4\\S_2O_4\\S_2O_4\end{matrix}\right]O_6H_3$ besitzt.

Wie die stufenweise fortschreitende Bildung der Säure vor sich gegangen ist, bedarf noch einer genügenden Erklärung. Sehr wahrscheinlich bildet sich aus der Methyloxydschwefelsäure durch einfache Umlagerung der Atome zunächst Oxymethylsulfonsäure. Dem darin enthaltenen einwerthigen Oxymethyl entzieht die überschüssige Schwefelsäure dann 1 Atom Wasserstoff, und das so entstandene zweiwerthige Oxymethylen nimmt noch ein Schwefelsäureradical auf, wodurch also Oxymethylendisulfonsäure gebildet würde. Die Thatsache aber, dafs aus dieser auch noch das Hydroxyl abgespalten und durch das Schwefelsäureradical ersetzt wird, dürfte für jetzt noch schwer zu erklären sein. Vielleicht wirkt bei jener Reaction die in grofser Menge auftretende schweflige Säure (da sie sich im status nascens befindet) auf das Hydroxyl ein nach der Gleichung :

$$C_2\left\{\begin{matrix}H\\HO_2\end{matrix}\right\}''\left[\begin{matrix}S_2O_4\\S_2O_4\end{matrix}\right]O_4H_2 \;+\; S_2O_4 \;=\; (C_2H)'''\left[\begin{matrix}S_2O_4\\S_2O_4\\S_2O_4\end{matrix}\right]O_6H_3.$$

Das einwerthige Radical $(C_2H_3)'$ heifst *Methyl*, das zweiwerthige Radical $(C_2H_2)''$ heifst *Methylen*, das in obiger Säure enthaltene dreiwerthige Radical $(C_2H)'''$ schlage ich vor *Methin*

und die Säure selbst also *Methintrisulfonsäure* zu nennen. Den mit dem *Methin* homologen *dreiwerthigen* Radicalen würden dann die Bezeichnungen *Aethin* = $(C_4H_3)'''$, *Propin* = $(C_6H_5)'''$, *Butin* = $(C_8H_7)'''$ u. s. w. zukommen.

Der *methintrisulfonsaure Kalk* ist in Wasser leicht, in verdünntem Weingeist weniger leicht löslich, in absolutem Alkohol aber ganz unlöslich. Da das Salz sehr schön krystallisirt, so wurde bei späteren Darstellungen die saure Flüssigkeit anstatt mit kohlensaurem Bleioxyd sogleich mit Aetzkalk neutralisirt, filtrirt, der überschüssige Kalk mit Kohlensäure in der Wärme ausgefällt und zur Krystallisation eingedampft. Die erhaltenen Krystalle wurden durch Umkrystallisiren gereinigt. Sehr schön ausgebildete Krystalle erhielt ich dadurch, dafs ich eine mäfsig concentrirte Lösung des Kalksalzes mit Alkohol übergofs und das Ganze sich selbst überliefs. Nach einigen Tagen fanden sich am Boden und den Wänden des Gefäfses die schönsten Krystalle angeschossen. Das Kalksalz zeigt (nach dem Verluste der 12 Atome Krystallwasser) grofse Beständigkeit sowohl gegen hohe Temperatur, als auch gegen oxydirende Agentien. Zur Bestimmung des Schwefelgehaltes erhitzte ich das wasserfreie Salz nach der Methode von Carius mit saurem chromsaurem Kali und concentrirter Salpetersäure im zugeschmolzenen Glasrohr einen Tag lang auf 160°, in der Voraussetzung, dafs die Oxydation, da der Zutritt von nur wenig Sauerstoff nöthig sei, leicht vor sich gehen würde. Nach der Reduction der überschüssigen Chromsäure mittelst Alkohol wurde die noch warme Flüssigkeit mit Chlorbaryum versetzt. Es entstand auch nicht die geringste Spur eines Niederschlages; folglich war keine Schwefelsäure gebildet worden. Erst nach längerem Stehen beim Erkalten schieden sich feine Nadeln aus, die aus dem Barytsalz der Methintrisulfonsäure bestanden.

—

Methintrisulfonsaurer Baryt. — Zur Darstellung desselben wurde eine mäfsig concentrirte Lösung des Kalksalzes mit Chlorbaryum versetzt, worauf alsbald ein aus feinen glänzenden Blättchen bestehender Niederschlag sich ausschied, der ausgewaschen und an der Luft getrocknet wurde.

1,1610 Grm. dieses lufttrockenen Salzes verloren :

beim Erhitzen bis 100⁰ an Gewicht 0,1160 = 10 pC.

beim Erhitzen bis 200⁰ an Gewicht 0,1740 = 15 pC.

Dieser Verlust entspricht, auf die Formel $(C_2H)'''\left[\begin{matrix}S_2O_4\\S_2O_4\\S_2O_4\end{matrix}\right]O_6Ba_3$ berechnet, 6 resp. 9 Atomen Krystallwasser.

1,2028 Grm. des bei 200⁰ getrockneten Salzes gaben mit Kupferoxyd und chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,0365 Wasser und 0,1168 Kohlensäure.

0,2080 Grm. wasserfreies Salz lieferten beim Schmelzen mit kohlensaurem Natron und Salpeter 0,3205 schwefelsauren Baryt.

0,2118 Grm. des Salzes gaben beim Befeuchten mit Schwefelsäure und Glühen 0,1590 schwefelsauren Baryt.

	Berechnet		Gefunden
C_2	12	2,62	2,50
H	1	0,22	0,33
S_6	96	20,98	21,1
Ba_3	204,5	44,70	44,2
O_{18}	144	31,48	—
	457,5	100,00.	

Das Barytsalz löst sich in kochendem Wasser sowie in kochender verdünnter Salzsäure auf und krystallisirt, je nach der Temperatur und Concentration der Lösung, beim Erkalten wieder in schönen Nadeln oder in Blättern aus, welche jedoch mit dem kalt gefällten Barytsalze sowohl hinsichtlich des Wassergehaltes, als auch des Barytgehaltes genau gleiche Zusammensetzung haben. Die Vermuthung, dafs aus der salzsauren Lösung vielleicht ein saures Salz auskrystallisiren würde, bestätigte sich nicht.

Methintrisulfonsaures Kali. — Dieses Salz wurde durch genaues Ausfällen einer kochenden Lösung des Kalksalzes mit reinem doppelt-kohlensaurem Kali erhalten. Es ist leicht in Wasser löslich und krystallisirt in kleinen, glänzenden, harten Prismen.

2,5225 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren beim Erhitzen bis 100° an Gewicht 0,1173 Grm. = 4,65 pC., entsprechend 2 Atom Krystallwasser; über 100° hinaus fand kein Verlust weiter statt.

0,3120 Grm. des getrockneten Salzes gaben mit Schwefelsäure befeuchtet und geglüht 0,2202 schwefelsaures Kali.

0,2977 Grm. des Salzes gaben durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron und Salpeter 0,5602 schwefelsauren Baryt.

1,4372 Grm. Salz gaben mit Kupferoxyd und chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,1705 Kohlensäure und 0,0395 Wasser.

Auf die Formel $(C_2H)''' \left[\begin{matrix} S_2O_4 \\ S_2O_4 \\ S_2O_4 \end{matrix}\right] O_6Ka_3$

	berechnet		gefunden
C_2	12	3,24	3,23
H	1	0,27	0,31
S_6	96	25,92	25,87
Ka_3	117,3	31,68	31,68
O_{18}	144	38,89	—
	370,3	10000.	

Das *Bleisalz* wurde erhalten durch Fällen der schwach mit Alkohol versetzten warmen Lösung des Kalksalzes mit essigsaurem Bleioxyd und Auswaschen des Niederschlages mit verdünntem Weingeist. Dasselbe ist in Wasser schwer löslich und erscheint unter dem Mikroscope aus kleinen sternförmig gruppirten Nadeln bestehend.

0,3133 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben beim Befeuchten mit Schwefelsäure und Glühen 0,3010 Grm. schwefelsaures Bleioxyd = 65,4 pC. Pb, woraus sich ergiebt, dafs das Salz ein basisches ist und zwar 5 Atome Bleioxyd enthält (berechnet Pb_5 = 65,8 pC.). Von einer Bestimmung des Gehaltes an Kohlenstoff (1,52 pC.) und Wasserstoff (0,13 pC.) wurde wegen der geringen Menge desselben abgesehen.

Methintrisulfonsäure. — Zur Darstellung der freien Säure wurde dieses Bleisalz in Wasser vertheilt, in die Flüssigkeit Schwefelwasserstoff eingeleitet, vom ausgeschiedenen Schwefelblei abfiltrirt, das Filtrat eingedampft, zuletzt im Wasserbade im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure erkalten gelassen. Die Säure schofs in langen schönen Nadeln an. Sie ist sehr leicht löslich in Wasser, sowie auch in absolutem Alkohol, und krystallisirt beim Verdunsten dieser letzteren Lösung unter der Luftpumpe über Schwefelsäure wieder in langen farblosen Nadeln, die der Luft ausgesetzt sehr bald zerfliefsen. Die Säure röthet Lackmuspapier fast so stark wie Schwefelsäure und viel stärker als Salzsäure und Salpetersäure. Dafs sie eine viel stärkere Säure als die beiden letztgenannten ist, geht schon daraus hervor, dafs das Barytsalz aus salzsaurer und salpetersaurer Lösung unverändert krystallisirt. Aus den Eigenschaften: Schwerlöslichkeit des Baryt- und Bleisalzes, Beständigkeit der Salze, stark saure Reaction, ergiebt sich, dafs die Säure der Schwefelsäure sehr nahe steht, was sich aus der Constitution derselben schon im Voraus erwarten läfst.

Um auf anderem Wege die Methintrisulfonsäure zu erhalten, stellte ich noch einen Versuch an, der, im Fall er gelang, den Weg zeigte, um auch zu den höheren Gliedern der *Trisulfonsäurereihe* zu gelangen. Wie Buckton und Hofmann aus den Nitrilen durch Erhitzen mit dem gleichen Volum rauchender Schwefelsäure *Disulfonsäuren* erhielten *), so hoffte ich durch Einwirkung einer gröfseren Menge rauchender Schwefelsäure auf Acetonitril die *Methintrisulfonsäure* zu gewinnen.

*) Diese Annalen C, 129 ff.

Ich erhitzte zu diesem Zwecke Acetonitril mit dem dreifachen Volum rauchender Schwefelsäure einen Tag lang in einer Retorte mit aufwärts gerichtetem Kühler, neutralisirte mit kohlensaurem Baryt, filtrirte, dampfte ein und liefs erkalten. Es krystallisirte ein Salz in feinen Nadeln aus, welches ausgewaschen und bei 200° getrocknet wurde.

0,7153 Grm. desselben gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd und chromsaurem Bleioxyd 0,0972 Kohlensäure und 0,0462 Wasser.

Zur Vergleichung diene folgende Zusammenstellung :

	Berechnet		
	Methintrisulfons. Baryt	Methylendisulfons. Baryt	Gefunden
C	2,62	3,85	3,82
H	0,22	0,67	0,73
S	20,98	20,57	—
Ba	44,70	44,05	—
O	31,48	30,86	—

Der Unterschied zwischen der *Di-* und *Trisulfonsäure* zeigte sich am Deutlichsten beim Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt, weshalb auch nur diese bestimmt wurden. Einfaches Erhitzen im Wasserbade mit einem Ueberschufs von Schwefelsäure genügt also nicht, um die Substitution noch eines Wasserstoffatomes durch ein drittes Schwefelsäureradical zu bewirken. Doch ist es wahrscheinlich, dafs man bei Anwendung einer höheren Temperatur dieses Ziel erreichen wird.

Aehnlich der von **Buckton** und **Hofmann** gemachten Beobachtung, dafs die Essigschwefelsäure durch längere Einwirkung von rauchender Schwefelsäure in *Disulfometholsäure* übergeht, wird man auf demselben Wege von der Bernsteinschwefelsäure ausgehend wahrscheinlich eine stufenweise Substitution der in dieser noch enthaltenen beiden Glieder $[C_2O_2]$ durch das Schwefelsäureradical erreichen, nach dem Schema :

$$3\,HO\,.\,(C_4H_3)''' \begin{bmatrix} C_2O_2 \\ C_2O_2 \\ S_2O_4 \end{bmatrix} O_6 + [S_2O_4]O_2$$

$$= 3\,HO\,.\,(C_4H_3)''' \begin{bmatrix} C_2O_2 \\ S_2O_4 \\ S_2O_4 \end{bmatrix} O_6 + C_2O_4$$

und $$3\,HO\,.\,(C_4H_3)''' \begin{bmatrix} C_2O_2 \\ C_2O_2 \\ S_2O_4 \end{bmatrix} O_6 + 2\,[S_2O_4]O_2$$

$$= 3\,HO\,.\,(C_4H_3)''' \begin{bmatrix} S_2O_4 \\ S_2O_4 \\ S_2O_4 \end{bmatrix} O_6 + 2\,C_2O_4.$$

Auch in entsprechender Weise, wie Strecker durch Behandlung der Milchsäure mit rauchender Schwefelsäure die *Methionsäure* (Methylendisulfonsäure) erhielt *), wird es vielleicht gelingen, aus der Aepfelsäure oder Weinsäure zu Trisulfonsäuren zu gelangen. Ich beabsichtige diese Versuche demnächst fortzusetzen und werde später die Resultate derselben veröffentlichen.

LXII. Ueber Amylendisulfinsäure;

von Dr. *Franz Ilse.*

Schwefligsaurer Chlorkohlenstoff und Zinkäthyl wirken äufserst heftig auf einander ein; ich vermuthete, dafs sich dabei der schwefligsaure Chlorkohlenstoff gerade wie das Chlorid der Phenylschwefelsäure gegen Zinkäthyl verhalten würde, im Sinne folgender Gleichung:

$$(C_2Cl_3)[S_2O_4]Cl + ZnC_4H_5 = (C_2Cl_3)[S_2O_2]O_2Zn + C_4H_5Cl.$$

Diese Vermuthung fand ich auch so weit bestätigt, als wirklich das äufsere Chloratom durch Zink ersetzt wird; doch verläuft die weitergehende Einwirkung nicht so, wie ich

---

*) Diese Annalen CXVIII, 290.

voraussetzte. Anstatt dafs die mit dem Kohlenstoff verbundenen 3 At. Chlor, resp. 1 oder 2 derselben, einfach durch C_4H_5 ersetzt werden, bildet sich eine zweibasische Säure von folgender Zusammensetzung :

$$\left(C_2\left\{\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right)\right.\left[\begin{matrix}S_2O_4\\S_2O_4\end{matrix}\right]\begin{matrix}O.HO\\O.HO\end{matrix}$$

Ich komme später auf die Bildungsweise dieser Säure zurück und beschreibe hier zunächst ihre Darstellung.

Eine Lösung von schwefligsaurem Chlorkohlenstoff in 3 Theilen alkoholfreiem Aether wird zum vollständigen Trocknen des schwefligsauren Chlorkohlenstoffs einige Stunden lang über neutralem Chlorcalcium stehen gelassen und dann vorsichtig abgegossen. Sodann wird unter guter Abkühlung Zinkäthyl tropfenweise zugesetzt. Die Reaction ist so heftig, dafs der Aether massenhaft verdunstet. Diese Heftigkeit der Reaction dauert fast so lange, bis 4 Atome Zinkäthyl auf 1 Atom schwefligsauren Chlorkohlenstoff verbraucht sind. Erst gegen Ende mäfsigt sie sich, und man hört mit dem Zusatz auf, wenn keine Einwirkung mehr zu bemerken ist. Doch darf man das Gefäfs nicht sofort aus dem Eiswasser herausnehmen, weil sonst die Flüssigkeit leicht so heftig ins Sieden geräth, dafs sie überschäumt. Diefs rührt wahrscheinlich von dem im Aether aufgelösten Chloräthyl, vielleicht auch zugleich von den anderen Gasen her, die sich bei der Reaction bilden und bei etwas erhöhter Temperatur sich verflüchtigen. Es resultirt eine fast ganz klare Flüssigkeit von eigenthümlichem, stark reizendem, an Campher erinnerndem Geruch. Sie wird zunächst einige Stunden lang mit aufsteigendem Kühler im Wasserbade erhitzt und dann der Aether abgedampft. Der übergegangene Aether enthält nur eine ganz kleine Menge Schwefeläthyl, welches durch secundäre Zersetzung entstanden sein mag. Die zurückbleibende dickflüssige Lösung wird in viel Wasser gegossen,

um das überschüssige Zinkäthyl zu zerstören. Die wässerige Lösung enthält neben Chlorzink auch das Zinksalz der neu entstandenen Säure. Sie wird filtrirt, mit Barythydrat versetzt, der Baryt mit Schwefelsäure genau ausgeschieden und die saure Flüssigkeit mit kohlensaurem Silber neutralisirt. Das hierbei entstandene Silbersalz ist löslich, aber selbst in verdünnter Lösung sehr unbeständig, so dafs es sich beim längeren Stehen, besonders aber beim Erwärmen, durch ausgeschiedenes Silber trübt. An dieser Unbeständigkeit des Silbersalzes scheiterten alle Versuche, es krystallisirt zu erhalten, weshalb ich daraus das Barytsalz und aus diesem die anderen weiter unten besprochenen Salze darstellte.

Nach sehr häufigem Umkrystallisiren des Barytsalzes gab dasselbe mit der Formel

$$C_{10}H_{10}\begin{bmatrix}S_2O_2\\S_2O_2\end{bmatrix}O_2 . 2\,BaO + 4\,HO$$

übereinstimmende Analysen, welche hier folgen.

I. 1. 0,3367 Grm. Substanz gaben 0,2117 $BaOSO_3$, entsprechend 0,12468 Ba oder 37,00 pC. Ba; berechnet 36,93 pC.

2. 0,2379 Grm. Substanz gaben 0,0817 HO, entsprechend 0,0091 H, und 0,1346 CO_2, entsprechend 0,0367 C, oder 3,82 pC. H und 15,43 pC. C; berechnet 3,78 pC. H und 16,17 pC. C.

3. 0,3651 Grm. Substanz gaben 0,4610 $BaOSO_3$, entsprechend 0,06245 Grm. S oder 17,28 pC. S; berechnet 17,25 pC. S.

II. 1. 0,3127 Grm. Substanz gaben 0,1955 $BaOSO_3$, entsprechend 0,1150 Ba oder 36,80 pC. Ba; berechnet 36,93 pC.

2. 0,2970 Grm. Substanz gaben 0,1055 HO, entsprechend 0,01172 H, und 0,1724 CO_2, entsprechend 0,04702 C, oder 3,94 pC. H und 15,83 pC. C.; berechnet 3,78 pC. H und 16,17 pC. C.

3. 0,3152 Grm. Substanz gaben 0,3927 $BaOSO_3$, entsprechend 0,05396 S oder 17,12 pC. S; berechnet 17,25 pC. S.

Das *Barytsalz* ist in Wasser leicht löslich, und zwar in 3 bis 4 Theilen kochendem und 6 bis 8 Theilen kaltem, in 99procentigem Alkohol so gut wie unlöslich, in 90grädigem schwer löslich. Aus Wasser krystallisirt es in glänzenden weifsen Schuppen mit 4 Atom Krystallwasser, welche sämmt-

lich bei 100° C. fortgehen; doch zersetzt es sich dabei partiell unter Ausgabe von schwefelhaltigen stinkenden Producten.

Eine directe Wasserbestimmung ist deshalb nicht auszuführen.

Das *Kalisalz* ist in Alkohol ziemlich leicht, in Wasser sehr leicht löslich und zerfliefst langsam an der Luft. Es krystallisirt aus Alkohol in feinen kleinen Nadeln mit 4 Atomen Krystallwasser. Die angestellten Analysen ergaben folgende Zahlen :

1. 0,2840 Grm. Substanz gaben 0,1152 HO, entsprechend 0,0128 H, und 0,2030 CO_2, entsprechend 0,05537 C, oder 4,51 pC. H und 19,50 pC. C; berechnet 4,49 pC. H und 19,24 pC. C.

2. 0,2054 Grm. Substanz gaben 0,1161 $KOSO_3$, entsprechend 0,05205 K oder 25,34 pC. K; berechnet 25,00 pC. K.

Das *Zinksalz* ist in kaltem Alkohol sehr schwer löslich, leicht dagegen in kochendem und krystallisirt daraus beim Erkalten in glänzenden gelblichweifsen Schüppchen. In Wasser ist es leicht löslich, es krystallisirt daraus in glänzendweifsen, ziemlich grofsen Blättchen mit 8 Atomen Krystallwasser. Die Analyse gab folgende Zahlen :

1 0,1783 Grm. Substanz gaben 0,0960 HO, entsprechend 0,01066 H, und 0,1170 CO_2, entsprechend 0,0319 C, oder 5,98 pC. H und 17,89 pC. C; berechnet 5,37 pC. H und 17,90 pC. C.

2. 0,2146 Grm. Substanz gaben 0,3038 $BaOSO_3$, entsprechend 0,04172 S oder 19,44 pC. S; berechnet 19,09 pC. S.

3. 0,3900 Grm. Substanz gaben 0,0972 ZnO, entsprechend 0,07816 Zn oder 20,01 pC. Zn; berechnet 19,45 pC. Zn.

Das *Bleisalz* krystallisirt aus Wasser in prachtvollen glänzenden schneeweifsen Blättchen ohne Krystallwasser, ist in Alkohol schwer löslich. Die Analyse ergab folgende Zahlen :

1. 0,1964 Grm. Substanz gaben 0,1469 $PbOSO_3$, entsprechend 0,10036 Pb oder 51,09 pC. Pb; berechnet 51,12 pC. Pb.

2. 0,3715 Grm. Substanz gaben 0,0889 HO, entsprechend 0,00988 H, und 0,1194 CO_2, entsprechend 0,05438 C, oder 2,66 pC. H und 14,64 pC. C; berechnet 2,47 pC. H und 14,81 pC. C.

Aus dem Bleisalze isolirte ich leicht die freie Säure. Dieselbe bildet nach dem Eindampfen eine dickflüssige gelbliche Masse, die sich nicht zum Krystallisiren bringen liefs; sie ist mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar, mit Wasserdämpfen kaum flüchtig und nicht ohne Zersetzung destillirbar.

Die Bildung jener Amylendisulfinsäure ist höchst eigenthümlich. Im ersten Stadium der Einwirkung des Zinkäthyls auf schwefligsauren Chlorkohlenstoff bildet sich höchst wahrscheinlich trichlormethylschwefligsaures Zink = $(C_2Cl_3)[S_2O_2]O\ ZnO$ und dieses wird dann weiter zersetzt, etwa nach folgender Gleichung :

$$2\left(\underbrace{(C_2Cl_3)[S_2O_2]ZnO}_{\text{Trichlormethylschwefligs. Zink}}.\,O\right) + 2\,(ZnC_4H_5)$$

$$= \underbrace{\left(C_2\begin{cases}C_4H_5\\C_4H_5\end{cases}\right)\begin{bmatrix}S_2O_2\\S_2O_2\end{bmatrix}O_2\,.\,2\,ZnO}_{\text{Amylendisulfinsaures Zink}} + 2\,ZnCl + \underbrace{C_2Cl_4}_{\text{Doppelt-Chlorkohlenstoff}},$$

welcher Chlorkohlenstoff ebenfalls durch neu hinzukommendes Zinkäthyl zersetzt wird, und zwar nach Beilstein und Rieth (siehe diese Annalen CXXIV, 243) in Aethylen, Propylen, Chloräthyl und Chlorzink.

Um über die Art der Zersetzung einiges Licht zu erhalten, habe ich die entweichenden Gase durch Brom geleitet, wobei ich wesentlich denselben Apparat anwandte, wie Beilstein und Rieth. Die Gase werden völlig vom Brom absorbirt und es bildet sich dabei eine schwere ölige Flüssigkeit, welche analysirt folgende Zahlen gab :

0,2210 Grm. Substanz gaben 0,4354 AgBr, entsprechend 0,1853 Brom oder 83,84 pC. Br; Aethylenbromid verlangt 85,10 pC. Br, Propylenbromid 79,25 pC. Br.

Der Siedepunkt der Flüssigkeit lag zwischen 128 und 195° C. Hieraus scheint mir die Annahme, dafs ich es mit einem Gemenge von Aethylenbromid und Propylenbromid zu thun hatte völlig gerechtfertigt. Leider fehlte es mir an genügenden Mengen des Productes, um durch eine erfolgreiche Rectification desselben jene Annahme zur Gewifsheit machen zu können. Doch bin ich durch diese Versuche zu der Ansicht über die Art der Zersetzung des schwefligsauren Chlorkohlenstoffs durch Zinkäthyl, wie sie obige Gleichung ausdrückt, geführt worden.

Die Amylendisulfinsäure ist die erste bekannte zweibasische Säure, welche von der schwefligen Säure derivirt, und durch sie ist die durch die Theorie vorhergesehene Existenz solcher Säuren zur Thatsache geworden.

Schliefslich mufs ich noch eines Körpers Erwähnung thun, der sich als Nebenproduct bildet und möglicher Weise eine interessante Zusammensetzung hat. Es ist diefs ein gelblich gefärbtes Oel, schwerer als Wasser, leicht in Aether, schwer in Wasser löslich, von ungemein scharfem, an Campher erinnerndem Geruch. Dasselbe scheint unzersetzt destillirbar zu sein und enthält Schwefel; doch konnte ich wegen der geringen Menge, in der es entsteht, seine Zusammensetzung mit Sicherheit nicht feststellen.

LXIII. Versuche mit Phosgen und Phosgenäther;

von Dr. *Th. Wilm* und Dr. *G. Wischin.*

Die bis jetzt gebräuchlichen Methoden der Phosgenbereitung liefern zum Theil ein unreines chlorhaltiges Product, zum Theil ein an Kohlenoxyd reiches, also verdünntes Phosgen.

— Nach mehreren Versuchen ist es uns gelungen, ebenfalls durch directe Vereinigung von Kohlenoxyd und Chlor im Sonnenlichte sehr reines, ganz chlorfreies und nur wenig überschüssiges Kohlenoxyd enthaltendes Phosgen in einem continuirlichen, leicht zu regulirenden Strome darzustellen und damit in gröfserem Mafsstabe zu experimentiren.

Auf den Boden eines grofsen, etwa 10 Liter fassenden Ballons von weifsem Glase, der mit einem dreifach durchbohrten Caoutchoucstopfen verschlossen ist, wird von einer Seite aus Oxalsäure entwickeltes, mit Kalilauge und Kalkmilch von Kohlensäure befreites und mit Schwefelsäure getrocknetes Kohlenoxydgas, von der anderen Seite getrocknetes Chlor, in annähernd gleich raschem Strome (man läfst das Kohlenoxydgas etwas rascher gehen) geleitet, wodurch eine vollständige Mischung beider Gase fast momentan erfolgt; eine in die dritte Bohrung des Stopfens gesteckte Glasröhre führt das Gasgemische auf den Boden eines zweiten gleich grofsen Ballons, der mit einem doppelt durchbohrten Caoutchoucstopfen versehen ist. Hier werden die noch unverbundenen Reste des Gasgemenges vereinigt, und in einen dritten Ballon, der auf gleiche Weise mit dem zweiten verbunden und mit doppelt durchbohrten Stopfen versehen ist, tritt reines, nur wenig Kohlenoxyd, keine Spur Chlor enthaltendes Phosgen. Man sieht leicht ein, dafs man es ganz in seiner Gewalt hat, durch Verstärknng oder Mäfsigung der Gasentwickelung, einen continuirlichen Strom Chlorkohlenoxydgases von beliebiger Geschwindigkeit zu erhalten. — Leitet man das Gas in gut gekühlten absoluten Alkohol, so kann man bei günstiger Witterung leicht 2 bis 3 Pfund Chlorkohlensäureäther in einem Tage darstellen. Ja selbst beim zerstreuten Tageslichte geht auf diese Weise die Verbindung von Kohlenoxyd und Chlor, wenn auch langsamer, so doch vollständig vor sich.

Wir denken, manchen Chemikern, welche die Absicht haben, synthetische Versuche mit Phosgen und Phosgenäther zu machen, einen Dienst zu erweisen, wenn wir sie von der Anstellung einer grofsen Zahl von Versuchen in Kenntnifs setzen, welche dieselben möglicherweise in der festen Erwartung auf Erfolg unternehmen, die leider negative Resultate ergaben.

Wir richteten des leichteren Experimentirens wegen unser Hauptaugenmerk auf den Chlorkohlensäureäther; doch scheiterten die meisten Versuche zum Theil an dem leichten Zerfallen des Aethers bei höherer Temperatur in Chloräthyl und Kohlensäure, sowie an der aufserordentlichen Neigung desselben, Kohlensäureäther zu bilden. Durch Erhitzen des Phosgenäthers mit Ameisensäure-, Essigsäure-, Bernsteinsäureäther konnte die Entstehung von Oxaläther, Malonsäureäther und die Bildung eines mit dem Aether der Carballylsäure homologen Aethers einer dreibasischen Säure nach folgenden Gleichungen erfolgen :

$$H[C_2O_2]C_4H_5O_2 + Cl[C_2O_2]C_4H_5O_2 = \begin{bmatrix} C_2O_2 \\ C_2O_2 \end{bmatrix} \begin{matrix} C_4H_5O_2 \\ C_4H_5O_2 \end{matrix} + HCl.$$

$$C_2H_3[C_2O_2]C_4H_5O_2 + Cl[C_2O_2]C_4H_5O_2 = C_2H_2 \begin{bmatrix} C_2O_2 \\ C_2O_2 \end{bmatrix} \begin{matrix} C_4H_5O_2 \\ C_4H_5O_2 \end{matrix} + HCl.$$

$$C_4H_4 \begin{bmatrix} C_2O_2 \\ C_2O_2 \end{bmatrix} \begin{matrix} C_4H_5O_2 \\ C_4H_5O_2 \end{matrix} + Cl[C_2O_2]C_4H_5O_2 = C_4H_3 \begin{bmatrix} C_2O_2 \\ C_2O_2 \\ C_2O_2 \end{bmatrix} \begin{matrix} C_4H_5O_2 \\ C_4H_5O_2 \\ C_4H_5O_2 \end{matrix} + HCl.$$

Amylwasserstoff, Benzol, Naphtalin mit Phosgenäther in verschlossenen Röhren erhitzt, konnten die Entstehung von Benzoëäther, Valeriansäureäther und des Aethers einer Säure von der Zusammensetzung $C_{20}H_7[C_2O_2]C_4H_5O_2$ veranlassen, gemäfs folgenden Gleichungen :

$$C_{12}H_6 + Cl[C_2O_2]C_4H_5O_2 = C_{12}H_5[C_2H_2]C_4H_5O_2 + HCl.$$

$$C_{20}H_8 + Cl[C_2O_2]C_4H_5O_2 = C_{20}H_7[C_2O_2]C_4H_5O_2 + HCl.$$

$$C_{10}H_{12} + Cl[C_2O_2]C_4H_5O_2 = C_{10}H_{11}[C_2O_2]C_4H_5O_2 + HCl.$$

Bei allen diesen Versuchen zerfällt das Molecul des Phosgenäthers, wenn die Temperatur gegen 150° C. erreicht hat, in Chloräthyl und Kohlensäure :

$$Cl[C_2O_2]C_4H_5O_2 = ClC_4H_5 + C_2O_4,$$

ohne dafs die Substanzen, welche damit zusammengebracht waren, afficirt werden.

Wir versuchten die Synthese der Oxalsäure noch auf anderen Wegen, nämlich durch Darstellung von Cyanameisensäureäther und Erhitzen desselben mit Kalilauge, dann durch Einwirkung von trockenem Natriumamalgam auf Phosgenäther, und hofften die Zersetzungen würden nach folgenden zwei Gleichungen statthaben :

$$Cl[C_2O_2]C_4H_5O_2 + KCy = Cy[C_2O_2]C_4H_5O_2 + KCl$$

$$Cy[C_2O_2]C_4H_5O_2 + (HO)_6 = \begin{bmatrix} C_2O_2 \\ C_2O_2 \end{bmatrix} \begin{matrix} HO_2 \\ HO_2 \end{matrix} + NH_3 + C_4H_6O_2.$$

$$\begin{matrix} Cl[C_2O_2]C_4H_5O_2 \\ Cl[C_2O_2]C_4H_5O_2 \end{matrix} + 2\,Na = \begin{bmatrix} C_2O_2 \\ C_2O_2 \end{bmatrix} \begin{matrix} C_4H_5O_2 \\ C_4H_5O_2 \end{matrix} + 2\,NaCl.$$

Zwischen Phosgenäther und Cyankalium findet zwar Einwirkung statt, wahrscheinlich unter Bildung von Cyanameisenäther; doch war nach dem Kochen mit Kali in der Flüssigkeit keine Oxalsäure nachzuweisen. — Aller Wahrscheinlichkeit nach erfolgte Zersetzung unter Bildung von Kohlensäure, Chlorkalium und Alkohol. — Merkwürdig ist die Einwirkung von Natrium auf Chlorkohlensäureäther; derselbe spaltet sich damit gerade auf in Chlornatrium, Kohlenoxyd und Kohlensäureäther :

$$\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix} \begin{bmatrix} C_2O_2 \\ C_2O_2 \end{bmatrix} \begin{matrix} C_4H_5O_2 \\ C_4H_5O_2 \end{matrix} + Na_2 = 2\,NaCl + C_2O_2 + [C_2O_2] \begin{matrix} C_4H_5O_2 \\ C_4H_5O_2 \end{matrix}.$$

Aus demselben Grunde mifslangen höchst wahrscheinlich auch die Versuche, ein-, zwei- und dreibasische Säuren synthetisch darzustellen durch Eintragen von Natrium in ein Gemenge von Phosgenäther und der Haloïdverbindungen der einatomigen, zweiatomigen und dreiatomigen Alkoholradicale, unter den durch folgende Gleichungen veranschaulichten Voraussetzungen :

$$C_2H_5J + Cl[C_2O_2]C_4H_5O_2 + 2\,Na = C_2H_5[C_2O_2]C_4H_5O_2 + NaCl + NaJ$$

$$C_4H_4Br_2 + \begin{matrix} Cl[C_2O_2]C_4H_5O_2 \\ Cl[C_2O_2]C_4H_5O_2 \end{matrix} + 4\,Na = C_4H_4 \begin{bmatrix} C_2O_2 \\ C_2O_2 \end{bmatrix} \begin{matrix} C_4H_5O_2 \\ C_4H_5O_2 \end{matrix} + 2\,NaCl + 2\,NaBr.$$

$$C_6H_3Cl_3 + \left.\begin{matrix}Cl[C_2O_2]C_4H_5O_2\\Cl[C_2O_2]C_4H_5O_2\\Cl[C_2O_2]C_4H_5O_2\end{matrix}\right. + 6\,Na = C_6H_3\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right]\begin{matrix}C_4H_5O_2\\C_4H_5O_2\\C_4H_5O_2\end{matrix} + 6\,NaCl.$$

Auch die Synthese der interessanten, von Wichelhaus in neuester Zeit aus Chlorpropionsäure mit trockenem Silberoxyd dargestellten Acetessigsäure wurde von uns durch Zusammenbringen von Aldehydammoniak mit Chlorkohlensäureäther versucht; doch nimmt die Reaction einen anderen, als den erwarteten Verlauf, es entsteht Carbaminsäureäther, Aldehyd und Salzsäure:

$$Cl[C_2O_2]C_4H_5O_2 + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\NH_4\end{matrix}\right\}[C_2O_2] = NH_2[C_2O_2]C_4H_5O_2 = \left.\begin{matrix}C_2H_4\\H\end{matrix}\right\}[C_2O_2] + HCl$$

Das Phenol, welches so leicht Substitutionen des nicht dem Hydroxyl angehörenden Wasserstoffatoms durch einwerthige Gruppen gestattet, lieferte, wie vorauszusehen war, mit Phosgenäther Salicylsäure neben viel Kohlensäurephenyläthyläther.

Trägt man in ein Gemenge gleicher Gewichtstheile Phosgenäther und Phenylsäure so viel Natrium in Stücken ein, als nöthig ist, um das Chlor des Chlorkohlensäureäthers an Natrium zu binden, so bildet sich unter heftiger Reaction und starker Erhitzung neben sehr viel Kohlensäurephenyläthyläther Salicylsäureäther. — Man kocht hernach die ganze Masse mit concentrirter Kalilauge, übersättigt mit Salzsäure, hebt die abgeschiedene, die Salicylsäure in Lösung haltende Phenylsäure ab, und schüttelt mit kohlensaurem Ammoniak. — Durch Uebersättigen der ammoniakalischen Lösung mit Salzsäure erhält man die Salicylsäure mit allen ihren characteristischen Eigenschaften.

0,2645 Grm. mit Kupferoxyd verbrannt gaben 0,6365 Kohlensäure und 0,1140 Wasser.

	berechnet	gefunden
C	60,9	61,0
H	4,3	4,5
O	—	—

Ein durch Eiswasser kalt gehaltenes Gemenge von Phosgenäther und Phenol mit Natrium behandelt, oder Natriumphenylat in der Kälte mit Chlorkohlensäureäther behandelt, liefern keine Salicylsäure.

Es mag hier der Versuch Erwähnung finden, Milchsäure durch Eintragen von Natrium in ein Gemenge von Alkohol und Phosgenäther synthetisch zu bilden. — Hierbei wird blofs das Wasserstoffatom des Hydroxyls im Alkohol unter Bildung des mit Milchsäureäther isomeren Kohlensäureäthers angegriffen, so wie überhaupt der Phosgenäther beim Erwärmen mit Alkohol vollständig in Kohlensäureäther übergeführt wird, was bereits Butlerow gefunden hat *).

Mit grofser Leichtigkeit geschieht die Substitution von typischen Wasserstoffatomen in vom Ammoniak sich ableitenden organischen Verbindungen durch die einwerthige Gruppe $[C_2O_2]C_4H_5O_2$ des Phosgenäthers.

Wir erwähnen hier blofs der Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf Harnstoff, welche uns zur Synthese des von Liebig und Wöhler auf ganz andere Weise dargestellten Allophansäureäthers führte.

Erhitzt man Harnstoff (1 Aeq.) mit Chlorkohlensäureäther (1 Aeq.) in einem Kölbchen mit aufsteigendem Kühlrohr, so erfolgt bald vollständige Zersetzung unter Bildung des Allophansäureäthers. — Den zu einem weifsen Krystallbrei erstarrten Inhalt des Kölbchens krystallisirt man aus grofsen Mengen kochenden Wassers um, und erhält diese Verbindung so leicht vollständig rein, welche dann in ihren Eigenschaften vollkommen mit der Beschreibung von Liebig und Wöhler übereinstimmt.

---

*) Zeitschrift für Chemie und Pharm. 1863, 489.

0,6023 Grm. gaben mit Kupferoxyd und vorgelegtem Kupfer verbrannt 0,8050 Kohlensäure und 0,3412 Wasser.

0,4207 Grm. gaben bei einer Stickstoffbestimmung nach Dumas 0,0916 Stickstoff.

	berechnet	gefunden
C	36,4	36,4
H	6,0	6,2
N	21,2	21,7
O	—	—

Nach dieser Zersetzung ist der Allophansäureäther Harnstoff, worin ein Wasserstoffatom durch die einwerthige Gruppe $[C_2O_2]C_4H_5O_2$ ersetzt ist *):

$$N_2\left\{\begin{matrix}C_2O_2\\ H_2\\ H_2\end{matrix}\right. + Cl[C_2O_2]C_4H_5O_2 = HCl + N_2\left\{\begin{matrix} & C_2O_2 & \\ C_2O_2\,. & C_4H_5O_2 & .\,H\\ & H_2 & \end{matrix}\right.$$

Die schönen Synthesen Harnitz-Harnitzky's, einbasische fette Säuren aus Phosgen und den Wasserstoffverbindungen der Alkoholradicale zu bilden, führten uns zu dem naheliegenden Gedanken, in Chloriden ein- und zweibasischer Säuren durch successive Behandlung mit Chlorkohlenoxydgas noch ein oder zwei Wasserstoffatome durch die Gruppe C_2O_2Cl zu ersetzen und so die Chloride zwei- und dreibasischer Säuren zu gewinnen nach folgenden Gleichungen:

$$C_2H_3[C_2O_2]Cl + C_2O_2Cl_2 = C_2H_2\begin{bmatrix}C_2O_2\\ C_2O_2\end{bmatrix}\begin{matrix}Cl\\ Cl\end{matrix} + HCl.$$

$$C_4H_4\begin{bmatrix}C_2O_2\\ C_2O_2\end{bmatrix}\begin{matrix}Cl\\ Cl\end{matrix} + C_2O_2Cl_2 = C_4H_3\begin{bmatrix}C_2O_2\\ C_2O_2\\ C_2O_2\end{bmatrix}\begin{matrix}Cl\\ Cl\\ Cl\end{matrix} + HCl.$$

*) Ich halte diese Ansicht von der Zusammensetzungsweise des Allophansäureäthers nicht für richtig. Der Allophansäureäther ist nicht als ein Harnstoff, sondern als Carbaminsäureäther (Urethan) aufzufassen, welcher an Stelle des Amids Harnstoff minus 1 Atom Wasserstoff enthält, wie folgende Formeln symbolisch ausdrücken:

Carbaminsäureäther $H_2N[C_2O_2]O\,.\,C_4H_5O$;

Allophansäureäther $\left.\begin{matrix}(C_2O_2)H_2N\\ H\end{matrix}\right\}N[C_2O_2]O\,.\,C_4H_5O.$

H. Kolbe.

Allein nach den von uns darüber angestellten Versuchen scheint Phosgen auf diese Körper, wenigstens unter den von uns eingehaltenen Bedingungen, keine Einwirkung auszuüben. — Acetylen wirkt weder im Sonnenlichte, noch wenn man es mit Phosgen durch erwärmte Ballons leitet, auf letzteres ein.

Zum Schlufs erwähnen wir noch eines Versuches, zur Synthese einer siliciumhaltigen Essigsäure vermittelst Siliciumwasserstoff und Phosgen zu gelangen, ähnlich wie Harnitz-Harnitzky aus Sumpfgas und Phosgen Acetylchlorid erhalten hat.

Trotzdem wir das Siliciumwasserstoffgas genau nach der von Wöhler angegebenen Methode dargestellt hatten, konnten wir es nicht lange aufbewahren, ohne dafs es seine Selbstentzündlichkeit einbüfste. — Möglicherweise mag allein an diesem Umstand das Fehlschlagen der Reaction gelegen haben; jedenfalls glauben wir aber, dafs unter günstigeren Bedingungen und bei mehr Erfahrung im Experimentiren mit Siliciumwasserstoff es gelingen wird, die erwünschte Umsetzung im Sinne folgender Gleichungen zu erzielen :

$$Si_2H_4 + C_2O_2Cl_2 = HCl + Si_2H_3[C_2O_2]Cl.$$

LXIV. Ueber die Einwirkung von Anilin auf Chlorkohlensäureäther;

von *Denselben.*

In der S. 150 ff. abgedruckten Arbeit über Versuche mit Phosgen und Phosgenäther erwähnten wir, dafs fast alle vom Ammoniak derivirenden Verbindungen leicht auf den Chlorkohlensäureäther einwirken. — Diefs hat sich auch beim Anilin bestätigt, welches wir, in der Hoffnung Anthranilsäure syn-

thetisch darzustellen, mit Chlorkohlensäureäther zusammenbrachten. Da beide Körper heftig auf einander einwirken, so läfst man die Reaction zweckmäfsig in einem mit aufsteigendem Kühler verbundenen, im Wasserbade befindlichen Kolben sich vollziehen und den Phosgenäther (1 Aeq.) zu 2 Aeq. Anilin in den Kolben tropfenweise zufliefsen. — Jeder Tropfen bringt ein zischendes, von Erwärmung begleitetes Geräusch hervor, und nach dem Eintragen des Phosgenäthers ist das Ganze krystallinisch erstarrt. Man erwärmt den Kolben noch etwa eine Stunde lang im Wasserbade, läfst erkalten, übergiefst zur Entfernung von überschüssigem Anilin mit salzsäurehaltigem Wasser und wascht dann mehrere Male mit kaltem Wasser aus.

Die so erhaltenen Krystalle sind Carbanilidsäureäther und ihre Bildung geht nach folgender Gleichung vor sich :

$$Cl[C_2O_2]C_4H_5O_2 + 2N\left\{\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\\H\end{matrix}\right. = N\left\{\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\end{matrix}\right.[C_2O_2]C_4H_5O_2 + N\left\{\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\\H\end{matrix}\right., HCl.$$

Zur weiteren Reinigung dieser Verbindung kann man sie (wie wir bei der Darstellung des Anilidoacetylanilids verfahren haben) mit viel Wasser auskochen und schnell filtriren, wobei das Filtrat sich bald milchig trübt und nach einiger Zeit prachtvolle, halb Zoll lange weifse Nadeln absetzt, oder sie nach dem Trocknen der rohen Verbindung direct abdestillren. Das meist farblose Destillat gesteht schnell zu einem dichten, aus feinen Nadeln bestehenden Krystallbrei.

Das erstere Verfahren zur Reindarstellung ist, obwohl man diese Verbindung in schöneren glänzenderen Krystallen erhält, wegen der Eigenschaft des Carbanilidsäureäthers, sich mit Wasserdämpfen zu verflüchtigen, mit Verlust verbunden.

Die auf die eine oder die andere Weise erhaltene reine Substanz ergab bei der Analyse folgende Zahlenwerthe :

I. 0,3609 Grm. gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,8715 CO_2 und 0,2285 HO.

II. 0,3067 Grm. gaben 0,7400 CO_2 und 0,1920 HO.

0,4010 Grm. gaben nach der Dumas'schen Methode 0,0352 N.

0,2951 Grm. gaben ebenso 0,0251 N.

	Berechnet	Gefunden *) I.	II.
C	65,4	65,8	65,7
H	6,6	7,0	6,9
N	8,4	8,7	8,5
O	—	—	—

Der Carbanilidsäureäther ist fast unlöslich in kaltem, etwas löslich in kochendem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Mit Wasserdämpfen destillirt geht er in reichlichem Maſse über. Die Krystalle schmelzen bei 51,5 bis 52° C., sublimiren in prachtvollen langen Nadeln und sind unzersetzt flüchtig, wie wir uns durch die Analyse des destillirten Körpers überzeugt haben. Der Siedepunkt liegt bei 237 bis 238°. Die Dämpfe dieses Körpers reizen die Augen stark zu Thränen, riechen aber verdünnt entfernt nach Bittermandelöl.

Alle mit diesem Körper angestellten Reactionen beweisen, daſs er nur isomer mit der Anthranilsäure, resp. deren Aether ist, und sich vielmehr ganz analog den Urethanen verhält. Es ist wahrscheinlich derselbe Körper, welchen Hofmann, diese Annalen LXXIV, beschrieben hat, und den er aus Carbanil oder Anilocyansäure mit Alkohol erhielt. Auch uns ist es nicht gelungen, durch Zersetzen des Carbanilidsäureäthers mit Alkalien die entsprechende Säure oder ein Salz darzustellen, eben so wie bis jetzt auch die Carbaminsäure noch nicht aus den Urethanen oder dem carbaminsauren

*) Da das zu dieser Untersuchung dienende Anilin wahrscheinlich noch Spuren von Toluidin enthielt, so ist in fast allen Elementaranalysen der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt etwas höher ausgefallen. Das Anilin war aus der chemischen Anilinfarbenfabrik des Dr. Kalle in Biebrich bezogen, und zeigte einen constanten Siedepunkt.

Ammoniak isolirt worden ist. Barytwasser zerlegt den Carbanilidsäureäther beim Kochen schnell in kohlensauren Baryt, Anilin und Alkohol, ebenso wirkt Kalkmilch. Mit verdünnten Säuren im zugeschmolzenen Rohre erhitzt konnten wir keine Veränderung wahrnehmen. Unter denselben Umständen wirkt aber Jodwasserstoffsäure bei 130 bis 140⁰ C. vollständig zerlegend ein, im Sinne folgender Gleichung :

$$N\begin{cases}C_{12}H_5[C_2O_2]C_4H_5O_2 \\ H\end{cases} + 2\,JH = N\begin{cases}C_{12}H_5 \\ H \\ H\end{cases}, HJ + JC_4H_5 + C_2O_4.$$

Concentrirte Kalilauge zersetzt einen Theil des Carbanilidsäureäthers zuerst in Alkohol, Kohlensäure und Anilin; letzteres wirkt dann weiter auf einen anderen Theil unzersetzter Carbanilidsäureäther unter Bildung von Diphenylcarbamid ein, wie folgende Formeln symbolisch ausdrücken :

$$N\begin{cases}C_{12}H_5[C_2O_2]C_4H_5O_2 \\ H\end{cases} + 2\,HO = N\begin{cases}C_{12}H_5 \\ H \\ H\end{cases} + C_2O_4 + C_4H_6O_2.$$

$$N\begin{cases}C_{12}H_5[C_2O_2]C_4H_5O_2 \\ H\end{cases} + N\begin{cases}C_{12}H_5 \\ H \\ H\end{cases} = N_2\begin{cases}[C_2O_2] \\ (C_{12}H_5)_2 \\ H_2\end{cases} + C_4H_6O_2.$$

Dieselbe Reaction hat Hofmann für die Anilocyansäure oder das cyansaure Phenyloxyd gefunden, welches sich vom Carbanilidsäureäther in der Formel um die Elemente des Alkohols unterscheidet. Diese Zersetzung mit Kalihydrat geht leicht und glatt vor sich und ist eine gute Methode zur Darstellung von Biphenylcarbamid. Beim Kochen mit concentrirter Kalilauge erstarrt bald das Gemenge zu kugeligen krystallinischen Massen; dabei ist der Geruch nach Anilin unbedeutend und rührt jedenfalls nur von einer secundären Zersetzung des schon gebildeten Biphenylcarbamids her. Nach dem Erkalten löst man in kochendem Alkohol auf und fällt mit kaltem Wasser aus. Beim Schütteln vereinigen sich die feinen mikroscopischen Nadeln von Biphenylcarbamid zu einem zusammenhängenden Niederschlag, welcher auf ein Filter

gebracht und oft mit kaltem Wasser ausgewaschen wird. In kochendem und absolutem Alkohol gelöst und filtrirt erhält man die Verbindung beim Erkalten in chemisch-reinem Zustande als glänzende lange Nadeln.

0,2619 Grm. gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,7105 CO_2 und 0,1432 HO.

0,1630 Grm. gaben nach der Dumas'schen Methode 0,0212 N

	Berechnet	Gefunden
C	73,5	73,9
H	5,6	6,0
N	13,2	13,2
O	—	—

In den äufseren Eigenschaften und der Krystallform stimmt der so erhaltene Körper mit der von Hofmann gegebenen Beschreibung des Carbanilids überein; nur fanden wir eine Verschiedenheit im Schmelzpunkte, welcher nach Hofmann bei 205° liegen soll, von uns aber bei circa 225° gefunden wurde. Auch ist die Löslichkeit in Alkohol nicht so bedeutend, da erst anhaltendes Kochen mit absolutem Alkohol den Biphenylharnstoff vollkommen löst, dieser sich aber bei geringem Erkalten der Lösung schon fast vollkommen in schönen glänzenden Krystallnadeln ausscheidet.

Die Bildung von Biphenylharnstoff geht auch leicht und sicher vor sich, wenn äquivalente Mengen von Carbanilidsäureäther und Anilin im zugeschmolzenen Rohre auf circa 160° erhitzt werden. Der Inhalt des Rohrs ist nach dem Erhitzen eine feste strahlige Krystallmasse von Biphenylcarbamid, welches zur Reindarstellung eben so, wie oben angegeben war, behandelt wird.

Diese Zersetzung verläuft ganz analog der Bildung von Harnstoff durch Erhitzen der Urethane mit Ammoniak. Es liefs sich erwarten, dafs gewöhnliches Ammoniak mit Carbanilidsäureäther im zugeschmolzenen Rohre erhitzt vielleicht

den Monophenylharnstoff bilden werde; allein die Reaction geht merkwürdigerweise weiter, indem nicht allein die Gruppe $C_4H_5O_2$, sondern auch das Anilid $N\left\{\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\end{matrix}\right.$ im Carbanilidsäureäther durch Amid NH_2 ersetzt wird und so gewöhnlicher Harnstoff resultirt. Nach dem Erhitzen von wässerigem Ammoniak und Carbanilidsäureäther bildet der Inhalt des Rohrs zwei Schichten, von denen die untere Anilin ist, die obere aber den Harnstoff gelöst enthält.

Letzteren erhält man einfach durch Eindampfen und Umkrystallisiren. Die Analyse sowohl wie alle Eigenschaften, Krystallform, leichte Löslichkeit in Wasser und Alkohol und Schwerlöslichkeit der salpetersauren Verbindung in Salpetersäure, sprachen für gewöhnlichen Harnstoff.

0,3556 Grm. gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,2640 CO_2 und 0,2090 HO.

	Berechnet	Gefunden
C	20,0	20,2
H	6,6	6,5
O	26,7	—
N	46,7	—

Es war zu vermuthen, dafs zufolge dieser Reaction auch Anilin mit Carbanilidsäureäther Biphenylcarbamid liefern würde. Der Versuch bestätigte diese Hoffnung, indem beim Erhitzen von diesen beiden Körpern im zugeschmolzenen Rohre auf circa 160° die gewünschte Verbindung entsteht. Die Krystalle werden gerade so gereinigt, wie es oben bei der Darstellung des Biphenylcarbamids angegeben war; sollten sie noch gefärbt sein, so müssen sie vorher mit Thierkohle behandelt werden.

Da auch verdünnteres wässeriges Ammoniak mit Carbanilidsäureäther kein Mono-, sondern Biphenylcarbamid ergab, und wir der Vollständigkeit wegen auch noch diesen substituirten Harnstoff darzustellen suchten, so erhitzten wir

äquivalente Mengen von gewöhnlichem Aethylurethan mit Anilin. Auch hier war nach Vollendung der Einwirkung der Inhalt des Rohrs eine aus Nadeln bestehende Krystallmasse, welche zur Entfernung etwa noch unzersetzten Urethans mit Wasser gewaschen, abfiltrirt und umkrystallisirt wurde. Die Analyse ergab folgende Zahlen :

0,2200 Grm. gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,5962 CO_2 und 0,1216 HO.

	Berechnet	Gefunden
C	73,5	73,8
H	5,6	6,[illegible]

Demnach hatte sich auch hierbei nur Biphenylcarbamid gebildet und mag die Reaction so vor sich gegangen sein, dafs in der ersten Phase intermediär Monophenylharnstoff entsteht, dieser aber durch Einwirkung von Anilin weiter in Biphenylharnstoff umgewandelt wird. Das hierbei entstehende Ammoniak konnte beim Erwärmen der aus dem Rohre genommenen rohen Krystalle durch den Geruch leicht erkannt werden.

$$NH_2[C_2O_2]C_4H_5O_2 + N\left\{\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ H \\ H \end{matrix}\right. = N_2\left\{\begin{matrix} C_2O_2 \\ C_{12}H_5, H \\ H_2 \end{matrix}\right. + C_4H_6O_2$$

$$N_2\left\{\begin{matrix} C_2O_2 \\ C_{12}H_5, H \\ H_2 \end{matrix}\right. + N\left\{\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ H \\ H \end{matrix}\right. = N_2\left\{\begin{matrix} C_2O_2 \\ (C_{12}H_5)_2 \\ H_2 \end{matrix}\right. + NH_3$$

Leipzig, 29. Februar 1868.

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium zu Greifswald.

54) Ueber das Quecksilbernaphtyl und einige Derivate des Naphtalins;

nach Untersuchungen von *Robert Otto* und *Gustav Möries*
mitgetheilt
von *Robert Otto* *).

Durch Einwirkung von Natrium auf Monobrombenzol entsteht bekanntlich das von Fittig zuerst dargestellte und näher untersuchte Diphenyl **). In der Absicht, aus dem Monobromnaphtalin in analoger Weise einen entsprechend zusammengesetzten Kohlenwasserstoff darzustellen, begannen wir das Verhalten des Bromnaphtalins gegen Natrium unter verschiedenen Verhältnissen zu studiren. Dabei gelang es uns nicht, die dem Diphenyl entsprechende Naphtylverbindung in gröfseren Mengen zu gewinnen. Läfst man Monobromnaphtalin in der Kälte mit fein zerschnittenem Natrium stehen, so findet so gut wie gar keine Einwirkung statt; dasselbe ist auch der Fall, wenn das Gemisch aus der Bromverbindung und Natrium längere Zeit im Wasserbade erwärmt wird. Erhitzt man aber bis zum Siedepunkte des Bromnaphtalins, so findet eine heftige Einwirkung statt, es tritt Brom aus, aber es entstehen vorzugsweise braune, harzige, zur Untersuchung wenig einladende Producte. Gelinder geht die Reaction vor sich bei Anwendung von mit käuflichem Benzol (Siedepunkt 120 bis 140°) verdünntem

*) Diese Abhandlung ist auch als Inauguraldissertation unter dem Titel „über Quecksilbernaphtyl und einige schwefelhaltige Derivate des Naphtalins von Gustav Möries“ erschienen.

**) Diese Annalen CXXI, 361; CXXXII, 201.

Bromnaphtalin. Mit der Untersuchung der unter diesen Verhältnissen entstehenden Producte und der Isolirung des Dinaphtyls aus denselben beschäftigt, erschien die Arbeit von Ferdinand Lossen *), in welcher derselbe die nämlichen Versuche beschrieb. Aus den bei Einwirkung von Natrium auf Bromnaphtalin, welches mit Benzol verdünnt war, neben Bromnatrium entstehenden braunen Producten zog er zunächst das Dinaphtyl durch absoluten Alkohol aus; aus der dann bleibenden Masse, welche in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich war, wurde durch Schwefelkohlenstoff eine zweite, mit dem Dinaphtyl gleich zusammengesetzte, aber mit diesem wahrscheinlich polymere Verbindung ausgezogen, welche aus der Lösung in Schwefelkohlenstoff durch Aether-Weingeist gefällt ein aus kleinen, chokoladebraunen, je nach ihrer Gröfse mehr oder weniger intensiv gefärbten Kügelchen bestehendes Pulver darstellt. Genau dieselben Resultate erhielten wir. Da die bei der Reaction entstehende Menge des Dinaphtyls viel zu gering ist, als dafs es sich lohnte, in dieser Weise dasselbe darzustellen, so versuchten wir nun auf einem anderen Wege, durch Anwendung von fein vertheiltem Natrium (Natriumamalgam), das gewünschte Resultat zu erreichen. Dabei fand jedoch die Einwirkung in ganz anderer Weise statt; es wurde allerdings von dem Natrium des Amalgams das Brom vollständig aus dem Bromnaphtalin herausgenommen, aber auch das Quecksilber betheiligte sich an der Reaction, und indem es für das Natrium eintrat, entstand Quecksilbernaphtyl. Natriumamalgam und Bromnaphtalin reagiren also in derselben Weise auf einander, wie beispielsweise Zinknatrium und Jodäthyl, welche sich bekanntlich zu Jodnatrium und Zinkäthyl umsetzen :

---

*) Zeitschrift für Chemie, neue Folge, III, 419; diese Annalen CXLIV, 71.

$$2\,(C_2H_5Jd) + Na_2\overset{''}{Zn} \text{ gaben } \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}\overset{''}{Zn} + 2\,NaJd$$

$$2\,(C_{10}H_7Br) + Na_2\overset{''}{Hg} \text{ gaben } \left.\begin{matrix}C_{10}H_7\\C_{10}H_7\end{matrix}\right\}\overset{''}{Hg} + 2\,NaBr.$$

Lossen stellte das Dinaphtyl durch Oxydation aus dem Naphtalin dar, indem er dieses der Einwirkung von Mangansuperoxyd und Schwefelsäure unterwarf. Dasselbe bildet sich nach folgender Gleichung :

$$2\,(C_{10}H_8) + O = H_2O + \left.\begin{matrix}C_{10}H_7\\C_{10}H_7\end{matrix}\right\}.$$

I. *Darstellung des Quecksilbernaphtyls.*

Den Ausgangspunkt für die Darstellung des Quecksilbernaphtyls bildete das Monobromnaphtalin. Dieses wurde nach der von O. Glaser *) angegebenen Methode gewonnen. Naphtalin wurde in Schwefelkohlenstoff gelöst, in diese Lösung nach und nach die berechnete Menge Brom eingetragen und das Lösungsmittel im Wasserbade abdestillirt. Aus dem unter 290° siedenden Antheile des Rückstandes erhält man das Monobromnaphtalin nach mehrmaliger fractionirter Destillation leicht im Zustande vollständiger Reinheit; das über 290° siedende, der Menge nach sehr wenig, erstarrt beim Erkalten zu einer braunen Krystallmasse. Es besteht aus höheren Bromsubstituten, vorwiegend Bibromnaphtalin. Das Monobromnaphtalin besitzt die von Glaser und Wahlforfs angegebenen Eigenschaften; es ist frisch bereitet ein farbloses, stark lichtbrechendes Oel, von eigenthümlichem, an Naphtalin erinnerndem, aber wentlich verschiedenem Geruche, welches sich nicht in Wasser löst, dagegen sich mit absolutem Alkohol, Aether, Benzol in jedem Verhältnisse mischen läfst. Am Lichte färbt es sich allmälig etwas dunkeler. Es löst Jod, Naphtalin, Bibromnaphtalin, Quecksilber-

*) Diese Annalen CXXXV, 40.

jodid auf, ohne sich damit chemisch zu vereinigen, letzteres in namhafter Menge; aus der heifs bereiteten Lösung schiefst es beim Erkalten derselben in schönen gelben glänzenden Nadeln an. Von alkoholischem Kali wird das Bromnaphtalin selbst bei mehrtägiger Einwirkung bei höherer Temperatur im geschlossenen Rohre nicht angegriffen, durch Natriumamalgam dagegen in alkoholischer Lösung leicht unter gleichzeitiger Bildung von Bromnatrium in Naphtalin zurückgeführt. Es verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen und siedet bei 277 bis 278°. Glaser giebt 285° an, Wahlforfs *) ebenfalls 277°. Von Nordhäuser Schwefelsäure wird es zu Bromnaphtalinschwefelsäure gelöst. Durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Bromnaphtalin konnte keine dem Chlorsulfobenzid entsprechende Verbindung erhalten werden. Mit Pikrinsäure scheint es sich zu einer in schönen gelben Nadeln krystallisirenden Verbindung zu vereinigen. Ein Gemisch von saurem chromsaurem Kalium und Schwefelsäure greift es sehr allmälig an.

Zur Ueberführung des Bromnaphtalins in Quecksilbernaphtyl verfährt man in folgender Weise.

Das Bromnaphtalin wird mit dem mehrfachen Volumen zwischen 120 und 140° siedenden wasserfreien Steinkohlentheeröles vermischt und mit einem Ueberschusse von nicht zu viel Natrium enthaltendem Amalgam (dasselbe mufs noch teigig sein) bis zum Sieden erhitzt, wobei der Kolben zweckmäfsig in einem Oelbade steht und am aufsteigenden Schenkel eines Kühlapparates sich befindet. Nach ungefähr 18stündigem Kochen filtrirt man siedend heifs vom überschüssigen Amalgam, Quecksilber und Bromnatrium — am Besten durch ein in einem sogenannten Wassertrichter erwärmtes Filter — ab. Beim Erkalten scheidet sich fast die ganze Menge der

*) Zeitschr. f. Chemie, neue Folge, I, 3.

gelösten Quecksilberverbindung in Gestalt von kleinen, undeutlichen, gelblichen Krystallen aus. Die davon ablaufende dunkel gefärbte Mutterlauge, welche nur noch sehr kleine Mengen von Quecksilbernaphtyl enthält, wird zur Darstellung einer neuen Menge der Quecksilberverbindung gebraucht. Die rohe Quecksilberverbindung kann durch Pressen zwischen Papier und mehrmaliges Umkrystallisiren aus heifsem Benzol oder Schwefelkohlenstoff gereinigt werden.

Eigenschaften. — Das Quecksilbernaphtyl bildet kleine weifse, glänzende, unter dem Mikroscope als rhombische Säulen mit vierflächiger Zuspitzung — bei richtiger Lage wie Briefcouverts erscheinende —, geruchlose, an der Luft und am Lichte nicht verändert werdende Krystalle, die in Wasser vollständig unlöslich sind, sich in kochendem Alkohol und kaltem Benzol und Aether sehr wenig, leicht hingegen in heifsem Schwefelkohlenstoff und Chloroform, weniger leicht in siedendem Benzol lösen. Alkohol und Aether fällen das Quecksilbernaphtyl aus seiner Lösung in Kohlenstoffsulfid. Der Schmelzpunkt desselben liegt bei 243°. Im Glasröhrchen stärker erhitzt giebt es unter Abscheidung von wenig Kohle und Quecksilber ein bräunliches, Anfangs ölförmiges, bald krystallinisch erstarrendes Destillat.

Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Verbindung gab folgende Resultate :

I. *) 0,240 Grm. gaben mit chromsaurem Blei verbrannt 0,4675 CO_2 und 0,0630 H_2O.

II. 0,410 Grm. gaben mit Kalk geglüht 0,1780 Hg.

III. 1,0121 Grm. gaben 1,9670 CO_2 und 0,0302 H_2O.

---

*) Die Verbrennungen der Hg-haltigen Verbindungen wurden so ausgeführt, dafs der vorderste Theil des Verbrennungsrohres nur so stark erhitzt wurde, dafs sich kein Wasser ablagerte, wohl aber das Quecksilber.

Diefs entspricht der Formel $\left.\begin{matrix}C_{10}H_7\\C_{10}H_7\end{matrix}\right\}Hg$.

	Berechnet		Gefunden		
			I.	II.	III.
C_{20}	240	52,86	53,1	—	53,0
H_{14}	14	3,08	2,9	—	3,3
Hg	200	44,06	—	43,4	—
	454	100,00.			

II. *Verhalten des Quecksilbernaphtyls beim Glühen mit Natronkalk.*

Um das Verhalten des Quecksilbernaphtyls beim Glühen mit Natronkalk kennen zu lernen, wurde ein böhmisches Rohr zu einem Drittel mit einem Gemische aus Natronkalk und der Quecksilberverbindung, der Rest mit reinem Natronkalk angefüllt, das Rohr wie bei einer Verbrennung langsam von vorne nach hinten zum Glühen erhitzt und die dabei auftretenden Producte in einer Vorlage aufgesammelt. Das Destillat bestand aus Quecksilber und einer gelblichen Krystallmasse, diese gröfstentheils aus Naphtalin. Dasselbe schied sich beim Auflösen der Krystallmasse in heifsem absolutem Alkohol nach dem Erkalten der Lösung in den characteristischen, bei 79° schmelzenden rhombischen Tafeln ab. Die von den Krystallen ablaufende Mutterlauge, eine stark fluorescirende, bei durchfallendem Lichte gelb, bei auffallendem Lichte grün erscheinende Flüssigkeit, enthielt einen zweiten Kohlenwasserstoff, welcher beim Eindampfen der alkoholischen Lösung in Form einer gelblichen krümeligen Masse zurückblieb. Diese wurde zunächst längere Zeit im Wasserbade erwärmt, um den Rest des noch vorhandenen Naphtalins zu entfernen, dann wieder in mäfsig warmem Alkohol gelöst, wobei eine Menge eines braunen harzigen Productes zurückblieb. Aus der Lösung schieden sich bei

freiwilliger Verdunstung fernere Mengen des Harzes ab; von diesen wurde wiederholt abgegossen und schliefslich der Kohlenwasserstoff in kleinen kanariengelben glänzenden Blättchen erhalten, welche bei 133° schmolzen und sich leicht in Alkohol, Aether und Benzol, nicht in Wasser lösten.

Die Lösung des reinen Kohlenwasserstoffs fluorescirte nicht mehr. Ob dieser Körper mit dem von Lossen erhaltenen und beschriebenen Dinaphtyl identisch ist — die Eigenschaften stimmen mit den Angaben Lossen's mit Ausnahme des Schmelzpunktes, welcher bei 154° liegt, überein, aber vielleicht war unser Präparat noch nicht chemisch rein — müssen wir dahin gestellt sein lassen.

Eine mit nur 0,0660 Grm. Substanz — der ganzen aus ungefähr 20 Grm. Quecksilbernaphtyl erhaltenen Menge — angestellte Analyse ergab 93,4 pC. C und 6,4 pC. H. Dieses stimmt mehr zu der Formel des Naphtalins, welche 93,7 pC. C und 6,4 pC. H verlangt, als zu der des Dinaphtyls, welche 94,5 pC. C und 5,5 pC. H enthält.

Die Zersetzung des Quecksilbernaphtyls durch Natronkalk findet also vorwiegend nach folgender Gleichung statt:

$$\left.\begin{matrix}C_{10}H_7\\C_{10}H_7\end{matrix}\right\}Hg + H_2O = 2\,C_{10}H_8 + HgO.$$

III. *Verhalten gegen Jodwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure, Salpetersäure u. s. w.*

Wird Quecksilbernaphtyl mit sehr concentrirter reiner Jodwasserstoffsäure erwärmt, so schmilzt es rasch zu einem Oele, welches beim Erkalten der Flüssigkeit wieder krystallinisch erstarrt; das dabei entstehende Product erwies sich nach seiner Reinigung durch Sublimation als Naphtalin. In der von diesem abfiltrirten Flüssigkeit befindet sich das Quecksilber als Quecksilberjodid und konnte leicht darin durch die bekannten Reactionen als solches nachgewiesen werden. Die Zersetzung vollendet sich glatt und ohne Bildung von Nebenproducten in wenigen Minuten, so dafs sie

zur quantitativen Bestimmung des Quecksilbers im Quecksilbernaphtyl mit Vortheil benutzt werden kann (siehe unten). Den Procefs veranschaulicht folgende Gleichung :

$$\left.\begin{matrix}C_{10}H_7\\C_{10}H_7\end{matrix}\right\}Hg + 2\,HJd \text{ geben } HgJd_2 + 2\,C_{10}H_8.$$

Eben so leicht und glatt wird das Quecksilbernaphtyl beim Erhitzen mit concentrirter Chlor- und Bromwasserstoffsäure in Quecksilberchlorid resp. Bromid und Naphtalin zerlegt; die Quecksilberverbindungen wurden durch die bekannten Reagentien nachgewiesen, das Naphtalin an seinem Schmelzpunkte und seiner Krystallform identificirt.

1,0060 Grm. Quecksilbernaphtyl gaben mit Salzsäure zersetzt, nach Entfernung der überschüssigen Säure und des Naphtalins durch wiederholtes Eindampfen und Auflösen 0,600 $HgCl_2$ = 44,0 pC. Hg.

Die Formel $\left.\begin{matrix}C_{10}H_7\\C_{10}H_7\end{matrix}\right\}Hg$ verlangt 44,06 pC.

Wässerige Cyanwasserstoffsäure (15 pC.) scheint unter obigen Verhältnissen nicht auf die Verbindung einzuwirken; nach längerem Erhitzen damit war keine Veränderung wahrzunehmen und im Filtrat keine Spur von Quecksilber nachzuweisen. Vielleicht findet beim Erhitzen im geschlossenen Rohre Zersetzung statt. Ebenfalls war Wasserstoffsulfid auf die mit Alkohol übergossene Quecksilberverbindung ohne Einwirkung.

Rauchende Salpetersäure hingegen wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur unter starker Erwärmung heftig ein. Giefst man die tief gelb gefärbte Lösung in Wasser, so scheidet sich ein gelbes, Anfangs harziges, bald krystallinisch werdendes Product ab, welches aus absolutem Alkohol in gelben krümeligen Krystallen anschofs, die beim Erhitzen verpufften und zweifelsohne aus Nitrosubstituten des Naphtalins bestanden. In der von dieser Verbindung abfiltrirten salpetersauren Flüssigkeit war salpetersaures Quecksilber(oxyd) nachzuweisen. Wendet man *verdünnte Salpetersäure*

an, so erhält man aus dem Quecksilbernaphtyl einen Theil des Naphtalins in nicht nitrirter Form.

Concentrirte Schwefelsäure wirkt auf das Quecksilbernaphtyl unter Bildung von schwefelsaurem Quecksilber und Naphtalinschwefelsäure ein.

IV. *Verhalten gegen Jod.*

Läfst man Jod auf in Kohlenstoffsulfid gelöstes Quecksilbernaphtyl einwirken, so verbindet sich dasselbe zunächst mit 2 Atomen desselben zu Dijodquecksilbernaphtyl :

$$\left.\begin{matrix}C_{10}H_7\\C_{10}H_7\end{matrix}\right\}Hg + 2\,Jd \text{ geben } \left.\begin{matrix}C_{10}H_7\\C_{10}H_7\end{matrix}\right\}HgJd_2.$$

Bei fernerem Zusatz von Jod zersetzt sich diese Verbindung in Jodquecksilber und Jodnaphtalin nach Gleichung :

$$\left.\begin{matrix}C_{10}H_7\\C_{10}H_7\end{matrix}\right\}HgJd_2 + 2\,Jd \text{ geben } 2\left.\begin{matrix}C_{10}H_7\\Jd\end{matrix}\right\} + HgJd_2.$$

Dijodquecksilbernaphtyl. — Die Verbindung wird auf folgende Weise dargestellt. Zu einer Lösung von Quecksilbernaphtyl in Schwefelkohlenstoff wird nach und nach eine Auflösung von 2 Atomen Jod in Schwefelkohlenstoff hinzugefügt, wobei die Farbe des Jods sehr schnell verschwindet und nur eine geringe Erwärmung stattfindet. Beim Abdestilliren des Schwefelkohlenstoffs bleibt sodann die Jodverbindung in Gestalt einer gelblichweifsen Masse zurück und kann durch Umkrystallisiren aus grofsen Mengen heifsen Alkohols leicht im Zustande vollständiger Reinheit erhalten werden. Sie bildet schöne, atlasglänzende, weiche, biegsame Nadeln, die unter dem Mikroscope als langgestreckte rhombische zugespitzte Säulen erscheinen. Sie sind am Lichte unveränderlich, und wenn sie allmälig aus der alkoholischen Lösung angeschossen sind, meistens zu mannigfachen baum- oder strauchartigen (dendritischen) Gebilden gruppirt. Sie sind unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol und Aether, leichter in heifsem Alkohol, Chloroform, Benzol

und Kohlenstoffsulfid. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 185°. Beim stärkeren Erhitzen im Glasröhrchen zersetzen sie sich unter Abscheidung von Kohle.

Ihre Analyse gab folgende Resultate :

Ueber Schwefelsäure getrocknet :

I. 0,1212 Grm. gaben 0,1452 CO_2 und 0,0254 H_2O.

II. 0,2080 Grm. gaben mit Kalk geglüht 0,0596 Hg.

III. 0,1618 Grm. gaben 0,1062 HgJd.

IV. 0,3635 Grm. gaben 0,1012 Hg.

Diese Zahlen stimmen zu der Formel $\left.\begin{matrix}C_{10}H_7\\C_{10}H_7\end{matrix}\right\}HgJd_2$.

Berechnet			Gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
C_{20}	240	33,90	32,7	—	—	
H_{14}	[illegible]	1,98	2,3	—	—	
Hg	200	28,24	—	28,6	—	27,8
Jd_2	254	35,88	—	—	35,5	
	708	100,00.				

Beim Glühen mit Kalk zersetzt sich das Dijodquecksilbernaphtyl in Naphtalin, Jod und Quecksilberoxyd nach Gleichung :

$$\left.\begin{matrix}C_{10}H_7\\C_{10}H_7\end{matrix}\right\}HgJd_2 + H_2O = HgO + 2\,C_{10}H_8 + 2\,Jd$$

Beim Kochen mit alkoholischem Kali findet ebenfalls Einwirkung statt. Die Krystalle färben sich Anfangs grau, dann schwarz; aus der kalischen Flüssigkeit scheidet Wasser weifse undeutliche Krystalle ab, deren Schmelzpunkt bei 223° lag.

Beim Kochen des in Benzol gelösten Jodquecksilbernaphtyls mit trockenem Silberoxyd bildet sich Jodsilber; aus dem Filtrate vom Jodsilber wurden kleine Krystalle erhalten, deren Schmelzpunkt nicht genau bestimmt werden konnte, weil sie sich schon unterhalb ihres Schmelzpunktes zu zersetzen schienen.

Monojodnaphtalin. — Wird die Lösung des Dijodquecksilbernaphtyls in Kohlenstoffsulfid so lange mit Jod versetzt,

bis die violette Färbung desselben nicht mehr verschwindet, so findet, wie oben schon erwähnt, Zersetzung in Quecksilberjodid und Monojodnaphtalin statt. Beim Abdestilliren des Lösungsmittels, nachdem vorher die Lösung durch Filtration vom ausgeschiedenen rothen Quecksilberjodid getrennt ist, bleibt das Jodnaphtalin als gelbliches Oel, gemengt mit rothen Quecksilberjodidkrystallen zurück. Von diesen kann das Jodnaphtalin mit Leichtigkeit durch Schütteln mit Jodkaliumlösung, welche die Qecksilberverbindung auflöst, befreit und durch Destillation vollends gereinigt werden.

Die Analyse gab folgende Resultate :

I. 0,1746 Grm. gaben 0,3019 CO_2 und 0,0399 H_2O.

II. 0,260 Grm. gaben 0,4499 CO_2.

Diese Resultate stimmen für die Formel $C_{10}H_7Jd$.

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C_{10}	120	47,2	47,2	47,2
H_7	7	2,8	2,6	—
Jd	127	50,0	—	—
	254	100,0.		

Das reine Jodnaphtalin bildet ein farbloses dickliches Oel, welches selbst in einer Kältemischung aus Schnee und Kochsalz nicht fest wird, schwerer als Wasser. Es besitzt einen eigenthümlichen, nicht unangenehmen, an Naphtalin und Bromnaphtalin zugleich erinnernden Geruch. Es siedet unzersetzt erst über 300°, löst sich nicht in Wasser, in jedem Verhältnisse in Alkohol, Aether, Benzol und Kohlenstoffsulfid. Es löst Jod und Quecksilberjodid. In Schwefelsäure löst es sich beim Erwärmen unter Freiwerden von Jod auf.

Durch Natriumamalgam in alkoholischer Lösung (nascirendem Wasserstoff) wird es leicht in Jodnatrium und Naphtalin zerlegt.

0,2850 Grm. mit Natriumamalgam behandelt gaben aus der vom Naphtalin durch Verdünnen mit Wasser befreiten angesäuerten Flüssigkeit durch Fällung mit Silbernitrat 0,260 AgJd = 49,3 pC. Jd.

$C_{10}H_7Jd$ enthält 50,0 pC. Jod.

Weingeistiges Kali wirkte auf das Jodnaphtalin beim vierstündigen Erhitzen auf 160° im geschlossenen Rohre ebenfalls ein; es hatte sich Jodkalium gebildet und zugleich eine harzige Masse, aus welcher durch absoluten Weingeist neben unzersetztem Jodnaphtalin bei 79° schmelzendes Naphtalin ausgezogen wurde. Bei stärkerem Erhitzen des Jodnaphtalins mit weingeistigem Kali im geschlossenen Rohre (auf 210 bis 220°) entstanden vorwiegend harzige Producte.

Brom wirkt wie Jod auf Quecksilbernaphtyl ein; es entsteht zunächst eine aus heifsem Weingeist in Nadeln krystallisirende Bibromverbindung, welche wie die Dijodverbindung durch fernere Einwirkung des Broms in Bromnaphtalin und Quecksilberbromid zerlegt wird.

V. *Verhalten gegen Essigsäure.*

In concentrirter Essigsäure (Eisessig) löst sich beim Erwärmen das Quecksilbernaphtyl mit Leichtigkeit auf. Es entsteht Naphtalin und eine Verbindung, die ihrer Bildung nach, sowie nach ihrer Analyse die Zusammensetzung $\left.\begin{matrix}C_{10}H_7\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}HgO$ besitzt.

Wir nennen diese Verbindung Acetylquecksilberoxynaphtyl.

Die Bildung beider Verbindungen erklärt die folgende Gleichung :

$$\left.\begin{matrix}C_{10}H_7\\C_{10}H_7\end{matrix}\right\}Hg + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O \text{ geben } C_{10}H_8 + \left.\begin{matrix}C_{10}H_7\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}HgO$$

Die Darstellung und Isolirung beider Producte erreicht man auf folgendem Wege : Die Quecksilberverbindung wird so lange mit einem Ueberschusse von Eisessig erhitzt, bis si

sich vollständig gelöst hat; die Lösung verdünnt man sodann mit grofsen Mengen Wasser, wodurch sich ein weifser voluminöser Niederschlag, ein Gemisch von Naphtalin und der Essigsäureverbindung, ausscheidet. Dieses wird nach dem Waschen mit Wasser in heifsem Alkohol gelöst; beim Erkalten scheidet sich zunächst reines Naphtalin ab (dieses wurde an seinem Schmelzpunkte u. s. w. als solches erkannt); im Filtrate davon befindet sich neben einem kleinen Reste von Naphtalin die weit löslichere andere Verbindung und kann durch Eindampfen desselben im Wasserbade, längeres Erhitzen des Rückstandes zur Entfernung des Naphtalins und Umkrystallisiren desselben leicht gereinigt werden. Man kann auch die essigsaure Lösung direct eindampfen, den Rückstand mit Wasser anhaltend kochen und so das Naphtalin entfernen.

Die aus Alkohol krystallisirte, über Schwefelsäure getrocknete Verbindung gab bei ihrer Analyse folgende Resultate :

0,3952 Grm. gaben mit chromsaurem Blei verbrannt 0,5402 CO_2 und 0,108 H_2O.

0,4500 Grm. gaben mit chromsaurem Blei geglüht 0,230 Hg.

Diefs stimmt zu der Formel $\left.\begin{matrix}C_{10}H_7\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}HgO$.

	Berechnung		Gefunden
C_{12}	144	37,3	37,3
H_{10}	10	2,6	3,0
Hg	200	51,8	51,1
O_2	32	8,3	—
	386	100,0.	

Das Acetylquecksilberoxynaphtyl krystallisirt aus heifsem Alkohol, worin es leicht löslich ist, in kleinen, oft kugelig zusammengewachsenen, atlasglänzenden, weifsen, geruchlosen Nadeln, die unter dem Mikroscope als platte rhombische Säulen, die an einem Ende zugespitzt sind, oder als Tafeln

erscheinen. Es ist in Wasser unlöslich, löst sich leicht in heifsem Eisessig, Alkohol, Kohlenstoffsulfid, Benzol, Chloroform, weniger in Aether. Sein Schmelzpunkt liegt bei 154°. Beim Erhitzen im Glasröhrchen geben sie unter Abscheidung von wenig Kohle ein Anfangs öliges, bald erstarrendes Destillat *).

Verhalten der Essigsäureverbindung gegen Salzsäure, Jodwasserstoff u. s. w. — Gegen diese Verbindungen verhält sich die Essigsäureverbindung wie das Quecksilbernaphtyl; sie wird dadurch leicht in Quecksilberchlorid resp. Jodid, Naphtalin und freie Essigsäure zerlegt, z. B.

$$\left.\begin{matrix} C_{10}H_7 \\ C_2H_3O \end{matrix}\right\} HgO + 2\,HCl = HgCl_2 + C_{10}H_8 + C_2H_4O_2 \text{ **)}.$$

Die Reaction wurde zur quantitativen Bestimmung des Quecksilbers in der Verbindung benutzt.

0,4400 Grm. wurden mit concentrirter Salzsäure bis zur völligen Zersetzung erwärmt, die Flüssigkeit (A) mit Wasser verdünnt, vom Naphtalin abfiltrirt, das Filtrat im Wasserbade eingedampft, der Rückstand wieder in Wasser gelöst, die Lösung filtrirt, abermals eingedampft. Es blieben bei 100° getrocknet 0,3000 $\overset{''}{H}gCl_2$ = 50,3 pC. Hg.

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ C_{10}H_7 \end{matrix}\right\} HgO \text{ enthält } 51{,}8 \text{ pC. Hg.}$$

Das Naphtalin wurde durch seinen Schmelzpunkt, die entstandene Essigsäure in folgender Weise nachgewiesen.

Aus der vom Naphtalin befreiten Flüssigkeit (A, siehe oben) wurde zunächst mit Wasserstoffsulfid das Quecksilber

*) Es mag hier hervorgehoben werden, was unseres Wissens nicht bekannt ist, dafs sich Naphtalin in grofsen Mengen in heifsem Eisessig auflöst; selbst kalter löst es. Aus der Essigsäurelösung wird es durch Wasserzusatz unverändert gefällt. Eben so verhält sich concentrirte Ameisensäure.

**) Concentrirte Schwefelsäure zerlegt die Essigsäureverbindung in Naphtalinschwefelsäure, Essigsäure und schwefelsaures Quecksilber.

gefällt; das Filtrat vom Schwefelquecksilber, welches Salzsäure und Essigsäure enthielt, wurde mit Silberoxyd gekocht, wodurch Chlorsilber und essigsaures Silber entstanden, von welchen letzteres aus dem Filtrate vom überschüssigen Silberoxyd und Chlorsilber beim Eindampfen krystallisirt erhalten wurde. Schwefelsäure machte aus ihm Essigsäure frei u. s. w.

Weitere Versuche müssen die Constitution der Essigsäureverbindung aufhellen.

Concentrirte Ameisensäure und Buttersäure wirken auf Quecksilbernaphtyl in gleicher Weise wie Essigsäure ein. Die Ameisensäure giebt eine krystallisirende, die Buttersäure eine ölförmige Verbindung.

Es wäre interessant zu versuchen, ob Essigsäureäthyläther auf Quecksilbernaphtyl einwirkt; wäre dieses der Fall, so würde voraussichtlich aufser der besprochenen Essigsäureverbindung Aethylnaphtalin entstehen und dadurch eine Methode zur Darstellung der Homologen des Naphtalins gegeben sein.

Bei vierstündigem Erhitzen des Quecksilbernaphtyls mit Wasser im geschlossenen Rohre bei 140° blieb dasselbe unzersetzt.

Natriumamalgam in alkoholischer Lösung ist ohne Einwirkung auf Quecksilbernaphtyl.

Jodäthyl wirkt auf Quecksilbernaphtyl nicht ein. Es wurden beide Verbindungen im geschlossenen Rohre auf 160° mehrere Stunden erhitzt; das im Ueberschufs angewandte Jodäthyl hatte dabei einen Theil der Quecksilberverbindung gelöst; diese schied sich beim Verdunsten des Lösungsmittels unverändert ab. Monobromnaphtalin scheint hingegen bei

längerem Erhitzen im geschlossenen Rohre auf beiläufig 240° auf Quecksilbernaphtyl chemisch einwirken.

Versuche, bei gewöhnlicher Temperatur aus der Lösung des Quecksilbernaphtyls in Kohlenstoffsulfid durch andere Metalle (Zink, Kupfer, Zinn) das Quecksilber zu fällen resp. zu substituiren, gaben kein Resultat. Vielleicht findet beim Einschliefsen in Röhren und höherer Temperatur Einwirkung statt.

Mit Quecksilberchlorid verbindet sich das Quecksilbernaphtyl nicht; eine Lösung desselben in Kohlenstoffsulfid wurde mit einer Lösung von Quecksilberchlorid in Alkohol versetzt, die Mischung längere Zeit erwärmt, dann eingedampft. Aus dem Rückstande zog Wasser den Sublimat aus und liefs unverändertes Quecksilbernaphtyl zurück.

Wir wollen hier erwähnen, dafs wir den Versuch gemacht haben, durch Einwirkung von Zinknatrium *) auf die Lösung von Monobromnaphtalin in Benzol ein dem Quecksilbernaphtyl analoges Zinknaphtyl darzustellen. Allein selbst nach tagelangem Kochen hatte keine Reaction stattgefunden. Inzwischen ist derselbe Versuch ebenfalls mit negativem Resultat — allerdings zu einem anderen Zwecke — von Lossen (a. a. O.) angestellt und publicirt worden. Vielleicht geben Verbindungen von Natrium mit anderen Metallen — Arsen, Antimon u. s. w. — bessere Resultate.

Die Untersuchung des Quecksilbernaphtyls wird fortgesetzt.

Es möge uns schliefslich gestattet sein, in Kürze auf einige Unterschiede und Analogieen hinzuweisen, welche das

*) Nach Beilstein u. Rieth's Methode dargestellt (diese Annalen CXXVI, 248).

Quecksilbernaphtyl in seinem chemischen Verhalten gegenüber anderen ähnlichen Metallverbindungen *) zeigt.

I. Die Verbindungen des Quecksilbers mit Methyl und den homologen Kohlenwasserstoffen werden durch Jod in Jodmethyl und Jodmethylquecksilber zerlegt :

$$\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}Hg + 2\,Jd \text{ geben } \left.\begin{matrix}CH_3\\Jd\end{matrix}\right\}Hg + \left.\begin{matrix}CH_3\\Jd\end{matrix}\right\}.$$

Quecksilbernaphtyl verbindet sich zunächst mit 2 Atomen Jod zu Dijodquecksilbernaphtyl und dieses zerfällt durch fernere Einwirkung von 2 At. Jod in Quecksilberjodid und Jodnaphtalin. Anscheinend in ganz analoger Weise wirkt Jod auf Zinkamyl ein :

$$\left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\C_5H_{11}\end{matrix}\right\}Zn + 4\,Jd \text{ geben } ZnJd_2 + 2\left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\Jd\end{matrix}\right\};$$

aber die *erste* Phase der Reaction verläuft der parallel, welche zwischen Jod und Quecksilbermethyl stattfindet :

$$\left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\C_5H_{11}\end{matrix}\right\}Zn + 2\,Jd \text{ geben } \left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\Jd\end{matrix}\right\}Zn + \left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\Jd\end{matrix}\right\}.$$

II. Quecksilbermethyl und die Homologen verbinden sich direct mit Quecksilberchlorid :

$$\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}Hg + HgCl_2 \text{ geben } 2\left.\begin{matrix}CH_3\\Cl\end{matrix}\right\}Hg.$$

Auf Quecksilbernaphtyl ist Sublimat ohne Einwirkung.

III. Die Reaction, welche Essigsäure auf Quecksilbernaphtyl ausübt, ist der entsprechend, welche zwischen Methylalkohol und Zinkmethyl stattfindet :

$$\left.\begin{matrix}C_{10}H_7\\C_{10}H_7\end{matrix}\right\}Hg + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O \text{ geben } \underbrace{\left.\begin{matrix}C_{10}H_7\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}HgO}_{\text{Acetylquecksilberoxynaphtyl}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}C_{10}H_7\\H\end{matrix}\right\}}_{\text{Naphtylwasserstoff}}$$

$$\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}Zn + \left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\}O \text{ geben } \underbrace{\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}ZnO}_{\text{Methylzinkoxymethyl}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\}}_{\text{Methylwasserstoff.}}$$

---

*) Frankland u. Duppa, diese Annalen CXI, 44; CXXX, 104; Buckton, daselbst CIX, 218 u. s. w.

IV. Salzsäure zerlegt Quecksilbernaphtyl in Quecksilberchlorid und Naphtalin. Eben so wirkt Salzsäure auf Stannäthylomethyl ein :

$$\left.\begin{matrix}(CH_3)_2\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\}\overset{IV}{Sn} + 4\,HCl \text{ geben } SnCl_4 + 2\left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\} + 2\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\},$$

während zwischen Quecksilbermethyl und Salzsäure folgende Reaction statt hat :

$$\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}Hg + HCl \text{ geben } \left.\begin{matrix}CH_3\\Cl\end{matrix}\right\}Hg + CH_4.$$

V. Durch Einwirkung von oxydirenden Substanzen entstehen meistens aus den organischen Metallverbindungen sauerstoffreichere Verbindungen, z. B. aus Zinkamyl :

$$\left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\C_5H_{11}\end{matrix}\right\}ZnO \text{ und } \left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\C_5H_{11}\end{matrix}\right\}ZnO_2.$$

Quecksilbernaphtyl zerfällt durch Salpetersäure in Naphtalin (Nitronaphtalin) und salpetersaures Quecksilber(oxyd).

Nebenproduct bei der Darstellung des Quecksilbernaphtyls. Polymeres (?) Dinaphtyl.

Bei der Darstellung des Quecksilbernaphtyls durch Kochen von Natriumamalgam mit in Benzol gelöstem Monobromnaphtalin (siehe oben) bleibt bei dem überschüssigen Amalgam und dem bei der Zersetzung entstandenen Gemische von Quecksilber und Bromnatrium nach Entfernung des Quecksilbernaphtyls durch wiederholtes Auskochen mit Benzol schliefslich ein brauner harziger Körper, welcher in Benzol, Aether, Alkohol sich nicht löst, aber in Schwefelkohlenstoff leicht löslich ist und aus dieser Lösung durch Zusatz von Aether und Alkohol in Form eines chokoladefarbigen, aus kleinen Kügelchen bestehenden Pulvers gefällt wird. Er ist identisch mit dem (polymeren?) Dinaphtyl, welches bei Einwirkung von Natrium auf Bromnaphtalin sich bildet (siehe oben S. 165). Die Menge des Körpers, welcher sich bei Einwirkung von Natriumamalgam auf Bromnaphtalin bildet, ist nur gering.

Sulfonaphtalinchlorür.

Dargestellt aus naphtalinschwefelsaurem Natrium und Phosphorsuperchlorid, besafs es die von Kimberly*) angegebenen Eigenschaften. Es stellte kleine rhombische, bei 65° schmelzende, in Aether äufserst leicht lösliche Blättchen dar.

Verhalten gegen Natriumamalgam. — Läfst man die alkoholische Lösung des Sulfonaphtalinchlorürs mit einem Ueberschusse von Natriumamalgam einige Zeit in Berührung, so ist das Chlorür zersetzt. Wasser fällt aus der alkalischen Flüssigkeit Naphtalin (kenntlich an seiner Krystallform, seinem Schmelzpunkt u. s. w.), und in der vom Naphtalin befreiten Flüssigkeit befindet sich schwefligsaures Natrium. Läfst man das Natriumamalgam *direct* auf eine Lösung von Sulfonaphtalinsäure einwirken, so erhält man ebenfalls Naphtalin und schwefligsaures Salz. Den Procefs veranschaulicht folgende Gleichung :

$$\left.\begin{matrix}C_{10}H_7SO_2\\H\end{matrix}\right\}O + 2H \text{ geben } SO_2 + H_2O + C_{10}H_8.$$

Diese Reduction der Sulfonaphtalinsäure zu schwefliger Säure und Naphtalin ist deshalb von Interesse, weil sich dadurch die Sulfonaphtalinsäure wesentlich von der auf gleiche Weise entstehenden Sulfobenzolsäure ($C_6H_6SO_3$) und deren Homologen unterscheidet. Diese erleiden unter den gleichen Verhältnissen keine Zersetzung, was wir durch besondere Versuche geprüft haben. Ob dieses verschiedene Verhalten in einer verschiedenen Constitution beider Verbindungen seinen Grund hat, ob vielleicht die Sulfonaphtalinsäure als ein Derivat der Unterschwefelsäure anzusehen ist (in welchem Falle ihre Formel verdoppelt werden müfste), müssen weitere Versuche lehren.

---

*) Diese Annalen CXIV, 129.

Gegen in *saurer* Flüssigkeit einwirkenden Wasserstoff — Zink und Schwefelsäure — verhält sich Sulfonaphtalinchlorür in gleicher Weise wie Sulfobenzolchlorür. Dieses liefert dabei Sulfophenol (Phenylsulfhydrat), jenes das entsprechende Sulfonaphtol (Naphtylsulfhydrat).

Läfst man Natriumamalgam auf in reinem Aether gelöstes Sulfonaphtalinchlorür einwirken, so entsteht eine der benzolschwefligen Säure entsprechende naphtalinschweflige Säure,

$$\left(\begin{matrix}C_{10}H_7SO_2\\Cl\end{matrix}\right\} + Na_2Hg = \left.\begin{matrix}C_{10}H_7SO\\Na\end{matrix}\right\}O + NaCl\right)$$

ein dickliches, in Wasser schwer, leicht in Alkohol und Aether lösliches Oel, welches an der Luft allmälig unter Aufnahme von Sauerstoff in Naphtalinschwefelsäure übergeht; durch in saurer Lösung einwirkenden nascirenden Wasserstoff (Gemisch von Zink und Schwefelsäure) wird es in das von Schertel *) zuerst — aus Sulfonaphtalinchlorür — dargestellte Sulfonaphtol (Naphtylsulfhydrat) übergeführt. Die naphtalinschweflige Säure giebt krystallisirende Na-, Ka-, Ba- und Ca-Salze.

Bromnaphtalinschwefelsäure.

Man erhält diese Säure leicht durch Auflösen von Monobromnaphtalin in dem doppelten Volumen Nordhäuser Schwefelsäure. Die Lösung wird mit Wasser verdünnt, von dem dem Monobromnaphtalin etwa beigemengten, sich beim Zusatz von Wasser abscheidenden Bibromnaphtalin abfiltrirt, das Filtrat mit Bleicarbonat gesättigt, in die vom schwefelsauren Blei getrennte Lösung des bromnaphtalinschwefelsauren Blei's Wasserstoffsulfid eingeleitet und das Filtrat vom Schwefelblei eingedampft.

---

*) Diese Annalen CXXXII, 91.

Eigenschaften. — Die reine Bromnaphtalinschwefelsäure bleibt beim Eindampfen ihrer wässerigen Lösung als weifse asbestartige Krystallmasse zurück. Sie löst sich sehr leicht in Wasser, Alkohol und Aether.

Salze.

Kaliumsalz und *Natriumsalz* bilden kleine weifse glänzende, leicht in Wasser und heifsem Alkohol, wenig in kaltem Weingeist lösliche Blättchen.

Calciumsalz. — Durch Neutralisation der freien Säure mit Kalk u. s. w. dargestellt. Kleine weifse glänzende Blättchen. Löslich in Wasser und Weingeist. Es enthält in krystallisirtem Zustande 3 H_2O, welche bei 180° entweichen.

0,2045 Grm. bei 180° getrocknetes Salz gaben 0,04495 $SCaO_4$ = 6,5 pC. Ca.

$$\left.\begin{matrix}(C_{10}H_6BrSO_2)_2\\ \overset{\prime\prime}{Ca}\end{matrix}\right\}O_2$$ verlangt 6,5 pC. Ca.

0,1589 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 180° 0,0120 = 7,5 pC. H_2O.

0,2226 Grm. verloren 0,0166 = 7,5 pC. H_2O.

3 H_2O verlangt 8,1 pC. H_2O.

Baryumsalz, dem vorigen Salze ähnliche kleine glänzende Blättchen. In Alkohol und Wasser löslich. Enthält im lufttrockenen Zustande 2 H_2O, welche bei 150° entweichen.

0,1430 Grm. bei 150° getrocknetes Salz gaben 0,0470 $SBaO_4$ = 19,3 pC. Ba.

$$\left.\begin{matrix}(C_{10}H_6BrSO_2)_2\\ \overset{\prime\prime}{Ba}\end{matrix}\right\}O_2$$ verlangt 19,3 pC. Ba.

0,2440 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 150° 0,010 = 4,1 pC. H_2O.

2 H_2O verlangt 4,8 pC. H_2O.

Bleisalz. — Kleine weifse undeutliche Krystalle, in kaltem Wasser schwer löslich, leichter löslich in siedendem Wasser und Alkohol. Aus einer heifs gesättigten wässerigen Lösung scheidet sich beim Abkühlen das Salz Anfangs in

amorphen Häuten ab, welche aber bald in Krystalle übergehen.

Das Salz im krystallisirten Zustande hat die Zusammensetzung $C_{20}H_{12}\overset{''}{P}bBr_2S_2O_6$, $1^1/_2$ H_2O. Das Krystallwasser entweicht beim Erhitzen auf 180°.

0,3630 Grm., bei 180° getrocknet, gaben mit chromsaurem Blei verbrannt 0,4105 CO_2 und 0,063 H_2O.

0,6780 Grm. gaben 0,3470 $SPbO_4$.

Berechnet nach Formel $C_{20}H_{12}PbBr_2S_2O_6$			Gefunden
C_{20}	240	30,76	30,8
H_{12}	12	1,53	1,9
Pb	208	26,66	27,0
Br_2	160	20,51	—
S_2	64	8,51	—
O_6	96	12,03	—
	780	100,00.	

0,6580 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 180° 0,025 = 3,8 pC. H_2O.

0,2510 Grm. verloren 0,0090 = 3,6 pC. H_2O.

$1^1/_2$ H_2O verlangt 3,4 pC. H_2O.

Silbersalz.— Schwerer, weifser, beim Kochen mit Wasser sich schwärzender, darin wenig löslicher Niederschlag

Sulfobromnaphtalinchlorür. — Gleiche Molecule sulfobromnaphtalinsauren Natriums und Phosphorsuperchlorids wirken schon bei gewöhnlicher Temperatur auf einander ein; das Gemisch erhitzt sich und wird flüssig. Beim Waschen der entstandenen Producte mit Wasser zur Entfernung der Salze u. s. w. bleibt das Sulfobromnaphtalinchlorür als ölige Masse zurück, die man durch Waschen mit Wasser und Auflösen in Aether vollends reinigt. Sie stellt eine ölförmige, terpentinartige, klebrige, gelbliche Masse dar, die nicht unzersetzt destillirbar ist, sich nicht in Wasser löst, leicht hingegen in Aether, Alkohol und Benzol. Sie besitzt einen schwachen eigenthümlichen Geruch. An feuchter Luft zersetzt sie sich sehr allmälig unter Freiwerden von

Salzsäure. Durch weingeistiges Kali wird sie unter gleichzeitiger Bildung von Chlorkalium in sulfobromnaphtalinsaures Kalium übergeführt.

Durch alkoholisches Kali wird das Sulfobromnaphtalinchlorür in sulfobromnaphtalinsaures Kalium und Chlorkalium zerlegt.

1,115 Grm. Chlorür gaben mit reinem alkoholischem Kali zerlegt aus der mit Salpetersäure angesäuerten Flüssigkeit 0,5610 AgCl = 12,4 pC. Cl. Die Formel $\left.\begin{matrix}C_{10}H_6BrSO_2\\Cl\end{matrix}\right\}$ verlangt 11,6 pC. Cl.

Durch in alkalischer Flüssigkeit einwirkenden nascirenden Wasserstoff (Natriumamalgam in alkoholischer Lösung) wird das Sulfobromnaphtalinchlorür und die Sulfobromnaphtalinsäure in ähnlicher Weise, wie das Sulfonaphtalinchlorür und die Sulfonaphtalinsäure, in schweflige Säure und Naphtalin gespalten :

$$\left.\begin{matrix}C_{10}H_6BrSO_2\\Cl\end{matrix}\right\} + 4H \text{ geben } BrH + ClH + SO_2 + C_{10}H_8$$

oder $\left.\begin{matrix}C_{10}H_6BrSO_2\\H\end{matrix}\right\}O + 4H$ geben $BrH + H_2O + SO_2 + C_{10}H_8$.

Amid. — Concentrirtes wässeriges Ammon wirkt heftig auf Sulfobromnaphtalinchlorür ein, unter Bildung von Chlorammonium und dem Amid der Sulfobromnaphtalinsäure. Dasselbe bildet, aus heifsem Wasser krystallisirt, worin es schwer löslich ist, kleine weifse atlasglänzende Blättchen; aus heifsem Alkohol, worin es viel leichter löslich ist, scheidet es sich in kleinen Nadeln ab. Es schmilzt bei 195°.

0,2627 Grm. gaben mit Natronkalk geglüht 0,01326 N = 5,0 pC.

Die Formel $\left.\begin{matrix}C_{10}H_6BrSO_2\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ verlangt 4,9 pC. N.

Natriumamalgam wirkt auf in Benzol gelöstes Sulfobromnaphtalinchlorür heftig ein; aus der vom Quecksilber getrennten Lösung der bei der Reaction entstehenden Salze in Wasser wird durch Salzsäure ein zähes terpentinähnliches Oel gefällt, ohne Zweifel bromnaphtalinschweflige Säure,

welches in reinem Wasser leicht löslich war, aber aus seiner Lösung beim Zusatz von *Salzsäure* wieder gefällt wurde. Auch andere Säuren bewirkten die Abscheidung aus der wässerigen Lösung.

Das Bleisalz der bromnaphtalinschwefligen Säure krystallisirt in schönen atlasglänzenden langen Nadeln, die in Wasser schwer löslich sind.

---

55) Notiz über die Reduction der Unterschwefelsäure zu schwefliger Säure durch Wasserstoff im status nascens;

von *Robert Otto.*

Es ist bekannt, dafs nicht blofs die schweflige Säure, sondern auch die Schwefelsäure, wie Kolbe vor einiger Zeit *) gefunden hat, durch den aus Zink und Schwefelsäure entwickelten Wasserstoff im status nascens zu schwefliger Säure und diese zu Schwefelwasserstoff reducirt wird. Dafs auch die Unterschwefelsäure unter ähnlichen Verhältnissen dieselbe Reduction erfährt, scheint nicht bekannt zu sein, wenigstens habe ich darüber keine Angabe finden können. Wenn man eine Auflösung von reinem unterschwefelsaurem Baryum längere Zeit mit Natriumamalgam in Berührung läfst, dann die Flüssigkeit mit Salzsäure übersättigt, so entwickeln sich reichliche Mengen von schwefliger Säure.

$$S_2O_5 + H_2 \text{ geben } 2\,SO_2 + H_2O.$$

Zu gleicher Zeit entweicht etwas Wasserstoffsulfid und es scheidet sich Schwefel ab. Das Wasserstoffsulfid rührt ohne Zweifel von einer weiteren Reduction der schwefligen

---

*) Diese Annalen CXIX, 174.

Säure, der freie Schwefel von der Reaction her, welche schweflige Säure und Wasserstoffsulfid auf einander ausüben. Diese setzen sich bekanntlich zu Wasser und Schwefel um. Dafs das Auftreten der schwefligen Säure auf das in der Flüssigkeit sich entwickelnde Wasserstoffgas zurückgeführt werden darf, und nicht vielleicht auf eine durch die Wärme hervorgerufene Zersetzung der Unterschwefelsäure in Schwefelsäure und schweflige Säure, geht daraus hervor, dafs die erwähnte Erscheinungen auch eintreten, wenn man die Temperatur der Flüssigkeit durch Einstellen in Schnee möglichst niedrig hält, und dafs in der Flüssigkeit keine Abscheidung von schwefelsaurem Baryum eintritt.

Ein Gemisch von Zink und Salzsäure reducirt die Unterschwefelsäure ebenfalls zu schwefliger Säure.

Greifswald, am 20. Januar 1868.

Untersuchungen aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium zu Halle.

---

27) Ueber die Constitution der Diglycolsäure und eine neue Bildungsweise des Diglycolsäureäthers;

von *W. Heintz.*

In einem Aufsatz über die Constitution der Aethersäuren, welcher aus den Berichten über die Verhandlungen der naturforschenden Gesellschaft zu Freiburg Bd. IV, Heft 4 abgedruckt ist, hat Claus die Constitution einiger von mir entdeckter Körper zum Gegenstande seiner Betrachtungen gemacht und im Wesentlichen sich den Ansichten, welche

ich über dieselben geäufsert habe, angeschlossen, wenn auch die Sprache, in welcher er seiner Anschauungsweise Ausdruck verleiht, von der in meinen Aufsätzen gebrauchten merklich abweicht.

Claus scheint aber auf diese seine Sprache ein gröfseres Gewicht zu legen, als ihr zukommt. Er wendet sich namentlich gegen die Annahme von Radicalen und Typen, um den Standpunkt der Atomigkeit zur Geltung zu bringen (siehe a. a. O. S. 4 und 6), ohne in Bezug auf erstere zu berücksichtigen, dafs sie jetzt nur noch festgehalten werden als Combinationen von Atomen, welche ohne Zerfall durch eine Reihe von Verbindungen hindurchgehen können, ähnlich wie die Elemente selbst; in welchen also die Atome für gewisse Umsetzungen untereinander fester gebunden erscheinen, als mit den weiterhin sich mit ihnen verbindenden Atomen. Ganz abgesehen von der Bequemlichkeit, welche die Radicale bei graphischer Darstellung so mancher Umsetzungen, bei denen die Constitutionsformeln nicht erforderlich sind, darbieten, haben sie also wirklich einen Sinn, und zwar, um es zu wiederholen, den, dafs sie ausdrücken, welche Atome in gewissen Verbindungen bei gewissen Umsetzungen einen festeren Zusammenhalt zeigen.

Die Radicale würden allerdings aufgegeben werden müssen, wenn ihre Annahme im Widerspruch stände mit der Lehre von der Atomigkeit der Elemente. Das ist aber in keiner Weise der Fall. Vielmehr ist ihre Werthigkeit nothwendig bedingt durch die der sie constituirenden Elemente. So lange also die einmal gebräuchlichen Ausdrücke für gewisse Atomcomplexe in chemischen Verbindungen, für die Radicale, in gewissen Fällen Bequemlichkeiten bieten, wird man sie auch gebrauchen dürfen.

Claus ist übrigens in seiner Negation der Radicale durchaus nicht consequent. Zwar vermeidet er gewissenhaft

die Ausdrücke Aethyl, Carbonyl u. s. w., dagegen kommt in dem citirten Aufsatze der Name Hydroxyl häufig vor und zwar an Stellen, wo Claus nicht die Ansicht Anderer, sondern die seinige entwickelt. Was ist aber Hydroxyl anders, als der Rest, welcher in andere Verbindungen übergeht, wenn die Hälfte des Wasserstoffs des Wassers durch andere Elemente oder Combinationen ersetzt wird? Was ist es anders als ein Radical?

In Betreff der Typen scheint Claus zu übersehen, dafs sie gar nichts weiter sind, als graphische Ausdrücke der Atomigkeit der sie constituirenden Elemente. Die Formel $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta$ bedeutet ja nichts weiter, als : ein Atom Sauerstoff bindet zwei Atome Wasserstoff, d. h. hält das Gleichgewicht zweien Atomen Wasserstoff. Ist also Wasserstoff als einatomig angenommen, so ist Sauerstoff zweiatomig. Freilich mit den drei Typen Wasserstoff, Wasser, Ammoniak reicht man nicht mehr aus. Wir bedürfen mindestens so vieler Typen, als es verschiedenatomige Elemente giebt.

Wenn daher Claus die typischen Formeln abgeschafft wünscht, so kann er damit nicht gegen ihr Wesen, sondern nur gegen ihre Form kämpfen. Die Form ist aber etwas Untergeordnetes, Gleichgültigeres, durch den Grad der Bequemlichkeit bei ihrer Anwendung zu Bestimmendes.

Um die Diglycolsäure als Beispiel zu wählen, so ist es klar, dafs die Formel

$$\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C^2H^2\Theta\\ \left.\begin{matrix}C^2H^2\Theta\\ H\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix}\right\}\Theta\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$$

welche ich für dieselbe in Anwendung gebracht habe, und die, welche Claus aufstellt, nämlich die Structurformel

$$\begin{array}{l} Є^{ΘH}_{Θ} \\ ЄH^2 \\ Θ \\ ЄH^2 \\ Є^{Θ}_{ΘH} \end{array}$$

die als solche natürlich weiter reicht, bis zu der Grenze des überhaupt durch jene bildlich Darstellbaren, im Grunde dasselbe ausdrücken. Wenigstens das steht fest, dafs beiden Formeln zu entnehmen ist, dafs in der Diglycolsäure ein Atom Sauerstoff die Bindung zweier gleicher Kohlenstoff enthaltender Atomcomplexe übernimmt. In der ersten Formel sind diese gleichen Atomcomplexe $\left.\begin{array}{l}Є^2HΘ\\ H\end{array}\right\}Θ$ formulirt, in der letzteren $\begin{array}{l}ЄH^2\\ Є^{Θ}_{ΘH}\end{array}$.

Allerdings erscheint das eine HΘ in jener von dem eigentlich dazu gehörenden $Є^2H^2Θ$ getrennt. Das ist indessen ganz nebensächlich, und durch die Art und Weise, wie die typischen Formeln aufgebaut zu werden pflegen, veranlafst. Dafs dem so ist, ergiebt sich recht deutlich aus der an einem anderen Orte *) für das Diglycolsäurediamid von mir aufgestellten typischen Formel

$$N^2\left\{\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}Є^2H^2Θ\\ Є^2H^2Θ\end{array}\right\}Θ\\ H^2\\ H^2\end{array}\right.$$

In dem zwei Atome Wasserstoff des doppelten *Ammoniak*typus ersetzenden zweiwerthigen typischen Radical $\left.\begin{array}{l}Є^2H^2Θ\\ Є^2H^2Θ\end{array}\right\}Θ$ übernimmt offenbar ein Atom Sauerstoff die Bindung der beiden Atomcomplexe $Є^2H^2Θ$. Wird das Diamid wieder in die Säure umgewandelt, so müssen an Stelle von 2 NH^2 2 HΘ eintreten. Je nachdem man sich denkt, dafs diefs nach

*) Diese Annalen CXLIV, 104.

einander geschieht, oder gleichzeitig, würde man zu folgenden typischen Formeln kommen :

$$N^2\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C^2H^2\Theta\\C^2H^2\Theta\end{matrix}\right\}\Theta\\H^2\\H^2\end{matrix}\right. , \; H^2\Theta = NH^3, \; N\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C^2H^2\Theta\\\left.\begin{matrix}C^2H^2\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix}\right\}\Theta\\H\\H\end{matrix}\right.$$

$$N\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C^2H^2\Theta\\\left.\begin{matrix}C^2H^2\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix}\right\}\Theta\\H\\H\end{matrix}\right. , \; H^2\Theta = NH^3, \; \left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C^2H^2\Theta\\\left.\begin{matrix}C^2H^2\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix}\right\}\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta$$

$$N^2\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C^2H^2\Theta\\C^2H^2\Theta\end{matrix}\right\}\Theta\\H^2\\H^2\end{matrix}\right. , \; 2\,H^2\Theta = 2\,NH^3, \; \left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\C^2H^2\Theta\end{matrix}\right\}\Theta\\\left.\begin{matrix}C^2H^2\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix}\right\}\Theta$$

Diese beiden Formeln für die Diglycolsäure drückten offenbar im Wesentlichen dasselbe aus, obgleich sie in der Form verschieden erscheinen.

Allerdings gebe ich gern zu, dafs, weil durch die Structurformel die Bindung der einzelnen Atome dargestellt wird, diese Formel mehr aussagt, als die von mir aufgestellte. Es fragt sich nur, ob wir die chemische Structur der Diglycolsäure so weit feststehend ansehen dürfen, dafs wir berechtigt wären, obige Structurformel als unumstöfslich zu betrachten. Hierüber zur Klarheit zu kommen ist der Zweck des Folgenden, das sich theils auf schon bekannte Thatsachen, theils auf neue Versuche stützt.

Claus stellt auf, und ich bin, wie aus dem Vorherigen hervorgeht, darin mit ihm ganz einverstanden, dafs in der Diglycolsäure ein Atom Sauerstoff zwei gleiche Atomcomplexe verbinde. Aber diese Behauptung wird nicht von allen Chemikern getheilt. So hält Kolbe *) die Diglycolsäure für Malonsäure, in deren Methylenradical ein Atom Wasserstoff durch ein Atom Oxymethyl substituirt ist, und giebt ihr die Formel :

---

*) Zeitschr. f. Chem. 1867, neue Folge, Bd. III. S. 48.

$$C^2\left\{\begin{matrix}H \\ C^2H^3O^4\end{matrix}\right\}''\left[\begin{matrix}C^2O^2 \\ C^2O^2\end{matrix}\right]O^4\ 2\,HO.$$

Setzt man das Oxymethyl $C^2H^3O^2$, wie es Kolbe selbst an der citirten Stelle thut $= C^2\left\{\begin{matrix}H^2 \\ HO^2\end{matrix}\right\}$, so erhält man mit Anwendung der neueren Atomgewichte als obiger Kolbe'schen Formel entsprechend folgende Structurformel :

$$\begin{matrix}\Theta H \\ C\Theta \\ \Theta H\,.\,CH^2\,.\,\Theta H \\ C\Theta \\ \Theta H\end{matrix}$$

Nehmen wir vorläufig als feststehend an, dafs stets derjenige Wasserstoff im Hydroxyl, dessen Θ mit $C\Theta$ verbunden ist, leicht durch Metalle, der Wasserstoff aber in solchem Hydroxyl, das mit CH^2 verbunden ist, leicht durch Säureradical ersetzbar ist, so mufs nach Kolbe's Formel die Diglycolsäure ein monoalkoholdibasische Säure sein. Dafs sie zweibasisch ist, daran zweifelt Niemand. Ob sie aber in gleicher Weise, wie die Glycolsäure ein, die Weinsäure zwei, die Zuckersäure vier durch Acetyl ersetzbare Wasserstoffatome enthält, bei Einwirkung von Chloracetyl auf ihre Aether ein Atom Wasserstoff gegen Acetyl austauscht, das ist noch nicht ermittelt, und dadurch würde nach unseren jetzigen Vorstellungen festzustellen sein, ob die Diglycolsäure die Rolle eines einsäurigen Alkohols spielt oder nicht.

Der Versuch hat ergeben, dafs in dieser Weise in den Aether der Diglycolsäure Acetyl nicht eingeführt werden kann. Allerdings entwickelte sich beim Erhitzen des Diglycolsäureäthers mit Chloracetyl etwas Chlorwasserstoffgas, das aber nur dadurch entstanden sein kann, dafs Feuchtigkeit bei dem Versuch nicht vollkommen ausgeschlossen war. Denn nach Abdestilliren des Chloracetyls im trockenen Luftstrom, Reinigung des Aethers durch Schütteln mit verdünnter

kohlensaurer Natronlösung und Aether, Trocknen des letzteren durch Chlorcalcium und Verdunsten des Aethers im Wasserbade mittelst eines Luftstroms resultirte eine Flüssigkeit, die vollkommen die Eigenschaften des Diglycolsäureäthers besafs. Sie kochte wie der Diglycolsäureäther bei 240° C., und wurde, da sie noch gefärbt war, bei dieser Temperatur überdestillirt. Die Analyse ergab, dafs diese Flüssigkeit zwar nicht ganz reiner Diglycolsäureäther war, aber auch nicht Acetyldiglycolsäureäther sein konnte. Folgende Zahlen wurden erhalten :

I. 0,3502 Grm. lieferten 0,6295 Kohlensäure und 0,2252 Wasser.

II. 0,3501 Grm. gaben 0,6293 Kohlensäure und 0,2212 Wasser.

	I.	II.	berechnet	
Kohlenstoff	49,02	49,02	50,53	8 Ɵ
Wasserstoff	7,14	7,02	7,37	14 H
Sauerstoff	43,84	43,96	42,10	5 Ɵ
	100,00	100,00	100,00.	

Die Zusammensetzung des Acetodiglycolsäureäthers würde sein müssen

Kohlenstoff	51,7	10 Ɵ
Wasserstoff	6,9	16 H
Sauerstoff	41,4	6 Ɵ
	100,0.	

In dem analysirten Aether ist also weniger Kohlenstoff enthalten, als in dem Diglycolsäureäther, während der Acetodiglycolsäureäther mehr Kohlenstoff enthalten müfste, als dieser.

Bei einer früheren Gelegenheit habe ich *) nachgewiesen, dafs der Diglycolsäureäther nicht ohne Zersetzung destillirbar ist. Die Eigenschaften des Aethers, welcher zu obiger Analyse gedient hatte, waren aber durchaus die des destillirten Diglycolsäureäthers. Er bildete eine farblose, nicht besonders dünnflüssige, um 240° C. kochende, nicht

*) Diese Annalen CXLIV, 102.

ganz ohne Zersetzung flüchtige, schwach riechende, im Wasser untersinkende, im kochenden Wasser lösliche und dadurch, besonders leicht aber durch Basen in Diglycolsäure übergehende Flüssigkeit. Besonders characteristisch ist das Verhalten derselben gegen alkoholische Ammoniaklösung. Sie geht dadurch in Diglycolsäurediamid über, indem die Flüssigkeit sich schön roth färbt, eine Erscheinung, welche, wie ich (a. a. O.) nachgewiesen habe, nur dem destillirten Diglycolsäureäther eigenthümlich ist.

Allerdings weichen die Analysen, welche oben aufgeführt sind, noch mehr von der Zusammensetzung des Diglycolsäureäthers ab, als meine früheren Analysen des destillirten Diglycolsäureäthers (a. o. a. O.). Diefs läfst sich aber dadurch erklären, dafs in diesem Falle eine weit gröfsere Menge desselben der Destillation unterworfen worden war, als neuerdings, dafs also im Verhältnifs zur Gesammtmenge des Destillats hier eine gröfsere Menge des durch Ueberhitzung entstehenden Zersetzungsproductes sich bilden konnte.

Durch diese Versuche ist also festgestellt, dafs durch Einwirkung von Chloracetyl auf Diglycolsäureäther ein Acetyldiglycolsäureäther nicht entsteht. Hält man also fest, dafs durch diese Reaction entschieden wird, ob ein an nicht mit Sauerstoff verbundenem Kohlenstoff gebundenes Hydroxyl in einer Verbindung enthalten sei oder nicht, so ist dadurch Kolbe's Ansicht von der Constitution der Diglycolsäure widerlegt, für welche übrigens bis jetzt nicht ein einziges triftiges Argument angeführt worden ist.

Anders ist es mit der Annahme, die Claus vertheidigt und welche meiner Ansicht vollkommen entspricht. Für diese sprechen die Bildungs-, wie die Zersetzungsweisen der Diglycolsäure übereinstimmend. Es ist bekannt, dafs durch Oxydation des Diäthylenalkohols Diglycolsäure entsteht. Der Diäthylenalkohol kann aber in verschiedener Weise oxydirt

werden, ohne einen Körper von anderer Zusammensetzung, als die der Diglycolsäure, zu liefern. Es können dadurch vier Isomere entstehen, nämlich :

I.	II.	III.	IV.
OH	OH	OH	OH
CO	CH^2	CH^2	CH^2
CH^2	CO	CO	CH^2
O	O	O	O
CH^2	CH^2	CO	CO
CO	CO	CH^2	CO
OH	OH	OH	OH.

Alle diese Formeln drücken aus, dafs in der Diglycolsäure zwei gleich viel Kohlenstoffatome enthaltende Atomcomplexe durch 1 Atom Sauerstoff mit einander verbunden sind. Dafs diefs wirklich der Fall ist, geht aus den Bildungs-, sowie aus den Zersetzungsweisen der Diglycolsäure hervor. Sie entsteht aus dem Diäthylenalkohol, bei dem schon 1 Atom Sauerstoff die Bindung zweier zwei Kohlenstoffatome enthaltender Atomcomplexe übernimmt. Die Structurformel desselben ist

$$\begin{matrix} OH \\ CH^2 \\ CH^2 \\ O \\ CH^2 \\ CH^2 \\ OH. \end{matrix}$$

Sie entsteht aber auch aus der Monochloressigsäure, welche nur zwei Atome Kohlenstoff im Molecul enthält. Zur Bildung der Diglycolsäure sind also zwei Molecule derselben erforderlich, die durch ein mehrwerthiges Atom verbunden werden müssen. Diese Bindung kann, wenn man dabei nicht wie Kolbe eine Umlagerung der Atome annehmen will, nur vom Sauerstoff übernommen werden. Dafs aber eine solche Umlagerung nicht eintritt, geht aus der Art und Weise

der Zersetzung der Diglycolsäure hervor, welche, wenn daraus Körper entstehen, welche im Molecule weniger als vier Atome Kohlenstoff enthalten, zunächst nur zwei Atome Kohlenstoff enthaltende Verbindungen liefert. So entsteht daraus durch Einwirkung von Jodwasserstoff Glycolsäure und Essigsäure.

Von den oben aufgestellten Formeln kann die vierte der Diglycolsäure nicht angehören, weil wegen der Bildung derselben aus zwei Moleculen Monochloressigsäure nothwendig die beiden durch Sauerstoff verbundenen Atomcomplexe dieselbe Anzahl Atome derselben Elemente enthalten müssen, was eben diese Formel nicht ausdrückt.

Vielmehr mufs, wenn der Satz festgehalten wird, dafs nur der Wasserstoff solchen Hydroxyls, welches an mit Sauerstoff verbundenem Kohlenstoff gebunden ist, auf nassem Wege durch doppelte Zersetzung leicht durch Metall ersetzt werden kann, die erste die der Diglycolsäure sein. Denn diese Säure ist zweibasisch und nur die Formel I. ist die einer zweibasischen Säure. Die Formel II. gehört einer einbasischen Säure an; der Körper aber, dem die Formel III. zukommt, ist gar keine Säure.

Freilich ruht diese ganze Schlufsfolgerung auf der Annahme der allgemeinen Richtigkeit des Satzes, dafs nur der Wasserstoff des an $C\Theta$ gebundenen ΘH leicht durch Metall ersetzt werden kann, und es fragt sich, ob derselbe wirklich allgemeine Geltung hat. Einen Beweis dagegen scheinen die sogenannten Imide der zweibasischen Säuren zu bieten, deren Formel man gewöhnlich schreibt $N\begin{cases}R''\\H\end{cases}$. Die Körper, denen diese Formel angehört, können Wasserstoff gegen Metall leicht austauschen, obgleich sie gar kein Hydroxyl zu enthalten scheinen. Aber Claus (a. o. a. O.) weist mit Recht darauf hin, dafs diese Körper auch als Mononitrile

aufgefafst werden können. Ich glaube hinzufügen zu dürfen, dafs die gleiche Entstehung derselben und der eigentlichen Nitrile dieser Ansicht den höchsten Grad von Wahrscheinlichkeit giebt. Die eigentlichen Nitrile bilden sich zwar nicht durch blofse Einwirkung der Wärme auf Ammoniaksalze, wie die sogenannten Imide, sondern sie bedürfen zu ihrer Bildung aufserdem der Einwirkung der wasserfreien Phosphorsäure. Allein in diesem Falle genügt nur deshalb die blofse Erhitzung zur Bildung der Nitrile nicht, weil die betreffenden Ammoniaksalze bei der Hitze, wobei die Bildung derselben stattfinden könnte, theils flüchtig sind, theils schon einen Theil des Ammoniaks verloren haben würden.

Um die Gleichheit der Bildungsweise dieser Körper nachzuweisen, bedarf es nur eines Blicks auf folgende zwei Gleichungen :

$$\begin{matrix} ЄH^3 \\ ЄΘ \\ ΘNH^4 \end{matrix} = 2\,H^2Θ + \begin{matrix} ЄH^3 \\ ЄN \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} ΘH \\ ЄΘ \\ ЄH^2 \\ Θ \\ ЄH^2 \\ ЄΘ \\ ΘNH^4 \end{matrix} = 2\,H^2Θ + \begin{matrix} ΘH \\ ЄΘ \\ ЄH^2 \\ Θ \\ ЄH^2 \\ ЄN \end{matrix}$$

Sind demnach die Imide die Mononitrile der zweibasischen Säuren, so ist auch erklärt, warum sich 1 Atom Wasserstoff in ihnen schon durch einfache doppelte Zersetzung mit Metall austauschen kann. Es ist in ihnen ein an ЄΘ gebundenes ΘH enthalten.

Müssen wir also wirklich annehmen, dafs jeder solcher Atomcomplex eine Basicität der Verbindung zur Folge hat, so kann die Structurformel der zweibasischen Diglycolsäure nur sein :

ƟH
CƟ
CH²
Ɵ
CH²
CƟ
ƟH.

Es fragt sich nun, ob die Bildungs- und Zersetzungsweisen der Diglycolsäure diese Structurformel stützen oder ihr entgegenstehen.

Die Bildung der Diglycolsäure durch Einwirkung von Basen auf Monochloressigsäure deutet Kolbe*) so, dafs das Chlor der Monochloressigsäure sich mit einem Wasserstoffatom der Glycolsäure verbinde und dafs durch Vereinigung der beiden Reste Diglycolsäure entstehe. Die Bildung derselben aus Monochloressigsäure findet aber bekanntlich nur bei Gegenwart überschüssiger Basis statt, und da nicht angenommen werden darf, dafs das Chlor sich in irgend einem Falle, wenn Kalkhydrat oder Natronhydrat zugegen sind, lieber mit Wasserstoff als mit den Metallen dieser Oxyde verbinden werde, so ist diese Ansicht sicher nicht annehmbar.

Kolbe stellt sich aber sogar vor, dafs das Chlor der Monochloressigsäure mit einem der beiden typischen Wasserstoffatome des Oxymethyls der Glycolsäure sich zu Chlorwasserstoff verbinde, wobei die Reste der beiden operirenden Körper Gelegenheit fänden, sich zu Diglycolsäure zu vereinigen. Dafs diese Ansicht von Kolbe nicht richtig ist, ergiebt sich aus den folgenden Versuchen, die den experimentellen Beweis liefern, dafs selbst unter den günstigsten Umständen die Ausscheidung eines Wasserstoffatoms des Oxy-

---

*) Zeitschr. f. Chemie, neue Folge, Bd. III, S. 48.

methyls der Glycolsäure durch das Chlor der Monochloressigsäure nicht stattfindet.

Wenn man Monochloressigsäureäther, glycolsaures Natron und Alkohol mit einander mischt und erhitzt, so entsteht, wie ich *) gefunden habe, Chlornatrium und Glycolsäureäther nach der Gleichung :

$$Є^2H^3NaΘ^3,\ Є^2H^2Cl(Є^2H^5)Θ^2,\ Є^2H^6Θ = NaCl,\ 2\ Є^2H^3(Є^2H^5)Θ^3.$$

Es ist die Verwandtschaft des Chlors zum Natrium, welche die Reaction bedingt. Bei Gegenwart von Alkohol treten aber die Reste der beiden Verbindungen nicht mit einander in Verbindung, sondern die Stelle des Natriums nimmt das Aethyl und die Stelle des Chlors in der Monochloressigsäure das Hydroxyl des Alkohols ein.

Läfst man bei dieser Reaction den Alkohol fort und setzt man an Stelle des glycolsauren Natrons den Glycolsäureäther, so mufs die Reaction, falls überhaupt eine solche eintritt, durchaus anders verlaufen. A priori dürfte man vermuthen, dafs das Chlor des Monochloressigsäureäthers nicht mit dem Aethyl des Glycolsäureäthers, sondern mit einem Wasserstoffatom desselben sich verbinden werde.

In der That verhält es sich aber ganz anders, wie die folgenden Versuche beweisen. Bei Darstellung einer gröfseren Menge des für dieselben bestimmten Glycolsäureäthers zeigte sich, dafs dieser Aether neben Chlornatrium nicht das einzige Product der Einwirkung des glycolsauren Natrons auf Monochloressigsäure und absoluten Alkohol ist, dafs vielmehr hierbei wenn auch nur eine kleine Menge Diglycolsäureäther entsteht.

Nach geschehener Einwirkung ward der Röhreninhalt auf ein trockenes Filtrum gebracht und das Chlornatrium mit absolutem Aether ausgewaschen. Das Filtrat schied da-

*) Pogg. Annalen CXIV, 448 *.

durch noch etwas Chlornatrium ab, welches durch nochmalige Filtration entfernt wurde. Nun ward der Rückstand im Wasserbade möglichst von Aether und Alkohol befreit und dann bei höherer Temperatur der fractionirten Destillation unterworfen.

Das bis 170° C. übergehende Destillat lieferte nach mehrfacher Wiederholung derselben den bei 155° C. übergehenden Glycolsäureäther.

Nachdem bei der ersten Destillation die Temperatur des Dampfes der kochenden Flüssigkeit 170° C. geworden war, stieg das Thermometer rasch bis auf 240° C.

Das zwischen 170 und 240° C. übergegangene fast farblose Destillat löste sich beim Schütteln mit Wasser zum Theil auf und diese Lösung gab mit Aetzkalk gekocht glycolsauren Kalk. Hierdurch ward der Glycolsäureäther entfernt, der bekanntlich sich unmittelbar mit Wasser mischt. Der im Wasser nicht gelöste Theil war der Diglycolsäureäther. Diese Flüssigkeit besafs alle Eigenschaften desselben, namentlich den Kochpunkt von nahezu 240° C. Ferner ging er durch Kochen mit Aetzkalk in diglycolsauren Kalk über und lieferte mit alkoholischem Ammoniak unter Rothfärbung Diglycolsäurediamid.

Zum Ueberflufs habe ich den Wasser- und Kalkgehalt des erwähnten Kalksalzes bestimmt.

0,2217 Grm. verloren bei 180° C. 0,0840 Wasser und hinterliefsen 0,0448 Kalk (gefunden 37,9 pC. Wasser und 20,2 pC. Kalk; berechnet nach der Formel $Ɵ^4H^4ƟaƟ^5 + 6\,H^2Ɵ$ 38,6 pC. Wasser und 20,0 pC. Kalk).

Diese Versuchsresultate scheinen schon dafür zu sprechen, dafs bei Einwirkung des Monochloressigäthers auf Glycolsäureäther die erwartete Umsetzung statt haben werde. Es lag ja die Annahme nahe, dafs bei dem beschriebenen Versuch nach Bildung eines gewissen Quantums des letzteren sofort dessen Einwirkung auf jenen beginnen könne. War

dann die Reaction die vermuthete, so mufste zunächst neben Diglycolsäureäther Salzsäure entstehen, die aber sofort einen Theil des glycolsauren Natrons in Chlornatrium und Glycolsäure umwandeln mufste.

Indessen findet beim Kochen eines Gemisches gleicher Aequivalente Monochloressigsäureäther und Glycolsäureäther keine merkliche Umsetzung statt. Es bildet sich wenigstens keine Spur Salzsäure, es kann also auch kein Diglycolsäureäther gebildet sein.

Deshalb habe ich den Versuch mit derselben Mischung in einem zugeschmolzenen Rohr bei höherer Temperatur wiederholt. Aber auch bei 160° C. war nach 12stündiger Einwirkung kein Chlorwasserstoff entstanden. Weder entströmte dem geöffneten Rohr Gas, noch gab eine Probe der Flüssigkeit an Wasser Salzsäure ab, obgleich es ihm allerdings saure Reaction ertheilte. Erhitzte man aber jenes Gemisch gelinde, so entwickelte sich ein mit leuchtender, grün gesäumter Flamme brennendes Gas.

Als die Erhitzung bei 190° C. geschah, war nach 12 Stunden ebenfalls kein Gasdruck vorhanden, die bräunliche Flüssigkeit entwickelte aber beim Erhitzen von Neuem jenen leuchtend und grün brennenden Dampf.

Dieselbe Erscheinung widerholte sich nach nochmaliger 12stündiger Erhitzung bei 200° C.

Trotz dieser anhaltenden Erhitzung bis zu so hoher Temperatur war dennoch eine bedeutende Menge Monochloressigsäureäther noch unverändert. Aufserdem hatte sich aber ein schwerer kochender, nicht mit Wasser mischbarer Aether gebildet, welcher durch Schütteln des Röhreninhalts mit Wasser und Aether, Trocknen des Aethers mit Chlorcalcium und fractionirte Destillation abgeschieden wurde.

Die wässerige Lösung lieferte bei Behandlung mit Aetzkalk nur glycolsauren Kalk. In dem gegen 150° C. kochen-

den Antheil des Destillates konnte durch Kochen mit einem Alkali und Zusatz von Salpetersäure und von salpetersaurem Silberoxyd die Gegenwart von Chlor dargethan werden. Der bei 230 bis 240° C. übergehende Aetherantheil hatte aber nicht den Geruch nach Diglycolsäureäther, sondern nach Dioxymethylen. Dem Wasser, womit er geschüttelt wurde, ertheilte er saure Reaction, die aber nicht von Chlorwasserstoffsäure herrührte. Dabei verminderte sich das Volum des Aethers nicht merklich. Beim Erhitzen mit Aetzkalk und Wasser löste er sich allmälig ganz auf und in der Lösung fand sich nur glycolsaurer, keine Spur diglycolsaurer Kalk. Die Menge des wie die Versuche ergeben nicht einmal reinen Aethers war viel zu gering, um weitere Versuche damit zu erlauben.

Bei einem zweiten Versuch, zu welchem 10 Grm. Glycolsäureäther angewendet wurden, war der Verlauf der Erscheinungen genau derselbe, obgleich die Mischung zuletzt 10 Stunden lang bei 210° C. erhitzt worden war. Dabei war zwar eine vollkommene Zersetzung erzielt, aber auch Schwärzung der Flüssigkeit eingetreten. Die vollkommenere Zersetzung ergab sich schon durch den Druck, welcher beim Oeffnen des Rohrs Gasausströmung bewirkte. Das gebildete Gas war aber derselbe mit leuchtender grüngeränderter Flamme brennende Körper, der bei dem ersten Versuche beobachtet worden und der nichts anderes war, als Chloräthyl, welches bei gelinder Wärme abzudestilliren und durch Eis zu einer äufserst leicht flüchtigen Flüssigkeit zu verdichten gelang. Trotz dieser stärkeren Zersetzung war kein Chlorwasserstoffgas gebildet und die Menge des bei 240 bis 250° C. übergehenden Aethers betrug nur einige Tropfen, welche dickflüssig erschienen und den Geruch nach Dioxymethylen besafsen.

Auch diese Aethermenge war also zu gering, um sie zur Analyse zu reinigen.

Beim Kochen derselben mit Aetzkalk entstand wiederum nur glycolsaurer Kalk. Weder konnte daneben auch nur eine Spur diglycolsauren Kalks, noch in der vom glycolsauren Kalk möglichst befreiten Mutterlauge ein anderes Kalksalz gefunden werden.

Die Analysen der bei beiden Versuchen erhaltenen Proben von glycolsaurem Kalk lieferten folgende Resultate :

I. 0,1580 Grm. derselben verloren bei 160° C. 0,0452 (28,6 pC., berechnet 27,5 pC. Wasser); 0,1128 Grm. des wasserfreien Kalksalzes hinterliefsen geglüht 0,0334 (29,6 pC., berechnet 29,5 pC.) Kalk.

II. 0,2075 Grm. gaben 0,0590 (28,4 pC., berechnet 27,5 pC. Wasser); 0,1485 Grm. der trockenen Substanz lieferten 0,0438 (29,5 pC., berechnet 29,5 pC.) Kalk.

Hieraus folgt, dafs bei Einwirkung des Glycolsäureäthers auf Monochloressigsäureäther nicht Diglycolsäureäther und Salzsäure entsteht, sondern vielmehr Chloräthyl und ein dickflüssiger, in Wasser nicht löslicher Aether, der beim Kochen mit Kalk nichts anderes liefert als glycolsauren Kalk.

Die Umsetzung, welche bei Einwirkung von Monochloressigsäureäther auf Glycolsäureäther bei 200 bis 210° C. eintritt, ist also höchst wahrscheinlich durch folgende Gleichung darzustellen :

$$\begin{matrix} \text{ΘH} \\ \text{ƐH}^2 \\ \text{ƐΘ} \\ \text{ΘƐ}^2\text{H}^5 \end{matrix} + \begin{matrix} \text{Cl} \\ \text{ƐH}^2 \\ \text{ƐΘ} \\ \text{ΘƐ}^2\text{H}^5 \end{matrix} = \left.\begin{matrix} \text{Ɛ}^2\text{H}^5 \\ \text{Cl} \end{matrix}\right\} + \begin{matrix} \text{ΘH} \\ \text{ƐH}^2 \\ \text{ƐΘ} \\ \text{Θ} \\ \text{ƐH}^2 \\ \text{ƐΘ} \\ \text{ΘƐ}^2\text{H}^5 \end{matrix}$$

Der gebildete Aether mufs einer der Diglycolsäure isomeren Säure angehören, und zwar derjenigen, deren Structurformel oben sub II. aufgestellt ist. Er wird unter dem Einflufs kochender Kalkmilch zersetzt und zwar nach der Gleichung :

$$\begin{array}{l}OH\\CH^2\\CO\\O\\CH^2\\CO\\OC^2H^5\end{array} + \begin{array}{l}OH\\Ca\\OH\end{array} = \begin{array}{l}OH\\CH^2\\CO\\O\\\;\;Ca\\O\\CO\\CH^2\\OH\end{array} + \begin{array}{l}C^2H^5\\OH,\end{array}$$

Mangel an Material hat mich augenblicklich verhindert, diesen Aether schon jetzt näher zu untersuchen. Ich bin aber im Begriff, die Versuche in dieser Richtung vorzubereiten, und behalte ich mir die nähere Untersuchung sowohl des Aethers als der etwa daraus darstellbaren Säure vor.

Diese Versuche lehren aber auch ferner, dafs keins der Wasserstoffatome des Oxymethyls der Glycolsäure bei Einwirkung einer Verbindung der Glycolsäure auf eine solche der Monochloressigsäure leicht mit dem Chlor der letzteren zu Salzsäure zusammentritt, wie diefs Kolbe annimmt. Seine Vorstellung von der Entstehungsweise der Diglycolsäure aus Monochloressigsäure ist also nicht haltbar.

Die etwa noch bleibenden Möglichkeiten für diesen Vorgang sind die folgenden :

1) Es entsteht zunächst glycolsaures Salz und dieses geht bei seiner Einwirkung auf monochloressigsaures Salz in Chlormetall und saures diglycolsaures Salz über, welches sich durch den Ueberschufs der Basis sofort sättigt.

2) Das Metall der überschüssigen Basis bindet, wie Erlenmeyer*) will, unmittelbar das Chlor aus zwei Molecülen Monochloressigsäure zu Chlormetall, während der Sauerstoff derselben, an Stelle der beiden Atome Chlor tretend, die beiden Reste der Monochloressigsäure zu Diglycolsäure verbindet.

---

*) Erlenmeyer's Zeitschr. f. Chemie 1862, S. 337.

3) Das Metall in dem monochloressigsauren Salze, welches ja stets zuerst entstehen mufs, verbindet sich mit dem darin enthaltenen Chlor und zwei Molecule des Restes gehen durch Wasseraufnahme in Diglycolsäure über.

4) Zuerst entsteht die zweibasische Verbindung der Glycolsäure mit der angewendeten Base und dann erst durch Umsetzung derselben mit einem zweiten Molecul des monochloressigsauren Salzes diglycolsaures Salz.

Die erste Möglichkeit der Bildungsweise der Diglycolsäure aus Monochloressigsäure ist durch meine *) vergeblichen Versuche, aus glycolsauren Salzen durch Monochloressigsäure oder ihre Verbindungen Diglycolsäure zu erzeugen, mindestens höchst unwahrscheinlich geworden.

Wäre die dritte Annahme die richtige, so müfste beim Erhitzen der Lösung eines neutralen monochloressigsauren Salzes, sobald man nur Sorge trüge, dafs die beim Kochen sauer werdende Flüssigkeit sofort ihre Neutralität wieder anzunehmen vermöchte, wenn nicht alle Monochloressigsäure in Diglycolsäure umgewandelt, so doch die gröfstmögliche Ausbeute an dieser Säure gewonnen werden.

Wenn man aber eine wässerige Lösung von monochloressigsaurem Kalk mit einem Ueberschufs von frisch gefälltem kohlensaurem Kalk anhaltend kocht, so entsteht, wie ich mich durch besondere Versuche überzeugt habe, nicht eine Spur von diglycolsaurer Kalkerde, sondern nur glycolsaurer Kalk gerade eben so, wie wenn die Flüssigkeit allmälig sauer geworden wäre.

Die vierte Möglichkeit ist zum Mindesten nicht sehr wahrscheinlich. Denn es ist nicht anzunehmen, dafs bei

---

*) Pogg. Ann. CXV, 458.

Gegenwart von vielem Wasser eine Verbindung entstehen könne, welche gerade durch Wasser zersetzt wird. Es ist ja Thatsache, dafs die löslichen zweibasischen Salze der Säuren der Milchsäurereihe durch Wasser sofort zerlegt werden.

Es bleibt also nur die zweite Möglichkeit übrig, die nämlich, dafs das Metalloxyd bei Bildung der Diglycolsäure seinen Sauerstoff an die Stelle von zwei Atomen Chlor in zwei Moleculen Monochloressigsäure setzt, während sich das Metall mit dem ausscheidenden Chlor verbindet.

Hiernach ist allerdings verständlich, weshalb bei Einwirkung wasserfreien kohlensauren Natrons auf Monochloressigsäureäther, wie ich *) gefunden habe, Diglycolsäureäther entsteht. Allein, wodurch es bedingt ist, dafs, wenn die Hydrate des Kalks und selbst des Natrons bei Gegenwart von vielem Wasser auf ein monochloressigsaures Salz wirken, dieses Hydratwasser theilweise wenigstens wirkungslos bleibt, das ist keineswegs erklärt. Man sollte meinen, in allen den Fällen, in welchen Hydrate von Basen die Zersetzung der Monochloressigsäure bedingen, müfste nur glycolsaures Salz entstehen. Statt dessen bildet sich stets neben diesem ein diglycolsaures Salz.

Dessen ungeachtet ist diese Bildungsweise der Diglycolsäure aus der Monochloressigsäure immerhin vor den oben angegebenen die wahrscheinlichste, und wenn diefs ist, dann mufs die Diglycolsäure durch die folgende Structurformel ausgedrückt werden :

---

*) Diese Annalen CXLIV, 95 ff.

$$\Theta H$$
$$C\Theta$$
$$CH^2$$
$$\Theta$$
$$CH^2$$
$$C\Theta$$
$$\Theta H.$$

Die Art und Weise der Zersetzung der Diglycolsäure dürfte die Berechtigung obiger Constitutionsformel für dieselbe nicht beeinträchtigen.

Nach meinen Versuchen *) wird, wenn Jodwasserstoff im Ueberschufs auf Diglycolsäure einwirkt, unter Abscheidung von Jod nur Essigsäure, wenn aber Diglycolsäure überschüssig ist, neben Essigsäure auch Glycolsäure gebildet.

Diefs mufs aber der Fall sein, mag die Constitution der Diglycolsäure durch die oben aufgestellte oder durch folgende Structurformel :

$$\Theta H$$
$$C\Theta$$
$$CH^2$$
$$\Theta$$
$$C\Theta$$
$$CH^2$$
$$\Theta H$$

ausgedrückt werden. Im ersteren Falle mufs zuerst neben Glycolsäure Jodessigsäure entstehen. Da aber diese, wie Kekulé **) gefunden hat, durch Jodwasserstoff sehr leicht und schon in der Kälte in Essigäure übergeht, während sich Jod abscheidet, so wird, so lange noch Jodwasserstoff zugegen ist, diese Zersetzung sofort stattfinden und Jodessigsäure in

*) Diese Annalen CXXX, 262.

**) Diese Annalen CXXXI, 223.

der Flüssigkeit nicht zu finden sein. Im letzteren Falle könnten bei der ersten Einwirkung dieselben Producte entstehen und dann müfsten auch die Endproducte dieselben sein, oder es könnte sich neben Glycolsäure Jodglycolyl bilden, das durch Wasser auch wieder Glycolsäure liefern müfste. Aber auch hier würde Essigsäure unter den Endproducten sein, da bekanntlich die Glycolsäure durch Jodwasserstoff zu Essigsäure reducirt wird.

Wenn daher Claus *) meint, bei Einwirkung gleicher Aequivalente Jodwasserstoff und Diglycolsäure auf einander würde aus letzterer voraussichtlich nur Jodessigsäure und Glycolsäure entstehen, so ist diefs nicht richtig, wie das nicht allein aus obiger Betrachtung, sondern auch aus meinem vorerwähnten Versuch hervorgeht, bei welchem wegen Mangel an Jodwasserstoff die Zersetzung der Diglycolsäure unvollkommen stattgefunden hatte und doch eine bedeutende Menge Essigsäure entstanden war.

Bei dieser Gelegenheit kann ich nicht unterlassen anzuerkennen, dafs die Erklärungsweise dieses Vorgangs, welche ich **) früher gegeben habe, nicht das Richtige trifft. Ich bemerke indessen, dafs die oben citirte Arbeit im Juniheft 1864, die von Kekulé über die Zersetzung der Jodessigsäure durch Jodwasserstoff erst im August desselben Jahres erschienen ist.

Weniger scheint der Versuch, den ich an derselben Stelle S. 265 beschrieben habe, und bei welchem ich anstatt Jodwasserstoff rauchende Chlorwasserstoffsäure auf Diglycolsäure wirken liefs, für obige Structurformel zu sprechen. In diesem Fall war nur ein Theil der Diglycolsäure zersetzt,

---

*) a. a. O. S. 21.

**) Diese Annalen CXXX, 261.

obgleich ein bedeutender Ueberschufs von Salzsäure angewendet worden war, und das einzige Product dieser Zersetzung war Glycolsäure und nur eine Spur einer flüchtigen Säure, die ich für Essigsäure hielt, was ich freilich nur aus dem Geruch der verdünnten wässerigen Lösung derselben schlofs.

Diefs Versuchsresultat scheint dafür zu sprechen, dafs die zweite der obigen vier Formeln der Diglycolsäure angehöre. Denn nur diese erklärt unmittelbar die annähernd alleinige Bildung von Glycolsäure. Bei dieser Constitution konnte neben Glycolsäure Chlorglycolyl entstehen, welches durch das vorhandene Wasser unter Wiederbildung von Salzsäure ebenfalls in Glycolsäure übergehen mufs.

Freilich wäre die Behauptung nicht unstatthaft, dafs auch im anderen Falle Glycolsäure das alleinige Endproduct sein könne, da bekanntlich die Monochloressigsäure, welche sich dann neben Glycolsäure bilden müfste, in höherer Temperatur durch Wasser in Chlorwasserstoffsäure und Glycolsäure übergeführt wird.

Es war mir aber sehr zweifelhaft, ob die Monochloressigsäure diese Umsetzung auch unter dem Einflusse des Wassers der rauchenden Salzsäure erleiden könne, und ein Versuch hat mich gelehrt, dafs diefs in der That nicht der Fall ist. Erhitzt man Monochloressigsäure mit rauchender Salzsäure 12 Stunden hindurch im zugeschmolzenen Rohr auf 140° C., verdampft man dann im Wasserbade den gröfsten Theil der letzteren, sättigt in der Kälte mit Kalk und verdunstet die Lösung im Vacuum, so bleibt ein Rückstand, der in Wasser und selbst verdünntem Alkohol gänzlich löslich ist. Es ist also weder diglycolsaurer noch glycolsaurer Kalk gebildet.

Da ich bei meinem früheren Versuch auf die Möglichkeit der Gegenwart der Monochloressigsäure in dem Pro-

ducte der Zersetzung der Diglycolsäure durch rauchende Salzsäure nicht aufmerksam gewesen war, so hielt ich es für nöthig, den Versuch in abgeänderter Weise zu wiederholen, um bestimmt nachzuweisen, ob dabei Monochloressigsäure gebildet werde, oder nicht.

Zu dem Zweck wurde mehrfach Diglycolsäure mit rauchender Salzsäure in zugeschmolzenen Röhren viele Stunden auf 140° C. erhitzt, darauf die entstandene Lösung theils im Wasserbade von der Chlorwasserstoffsäure zum gröfsten Theil befreit und mit salpetersaurem Silber im Ueberschufs versetzt, theils unmittelbar mit diesem Reagens überschüssig vermischt, dann nach Abscheidung des in der Lösung enthaltenen Silbers durch Schwefelwasserstoff und nach Entfernung dieses Gases durch gelindes Erwärmen die Flüssigkeit mit Ammoniak übersättigt und anhaltend gekocht. Nachdem diefs geschehen bildete sich in der That jedesmal bei Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd zu der mit Salpetersäure angesäuerten Flüssigkeit etwas Chlorsilber. Allein in einigen Fällen war die Menge desselben so gering, dafs nur eine Opalisirung entstand, in anderen zeigte sich allerdings ein käsig zusammengeballter Niederschlag, dessen Menge jedoch immer nur gering war. Da alle Vorsicht angewendet war, um zu vermeiden, dafs Chlorverbindungen der Flüssigkeit zugeführt werden konnten, so folgt aus diesem Versuch, dafs allerdings bei Einwirkung der Salzsäure auf Diglycolsäure eine kleine Menge einer Chlor enthaltenden Substanz entsteht, aus welcher durch einfachen Zusatz von salpeters. Silber das Chlor nicht ausgeschieden wird. Diese Substanz kann kaum aus etwas anderem bestehen, als aus Monochloressigsäure.

Bei den Versuchen, die gleichzeitig gebildete Glycolsäure abzuscheiden, zeigte sich, dafs jedesmal dann, wenn die Menge der gebildeten Monochloressigsäure nur sehr ge-

ring war, das Kalksalz jener Säure gar nicht beobachtet werden konnte; je gröfser die Menge der ersteren war, desto mehr erhielt ich auch von glycolsaurem Kalk.

Hiernach halte ich es für kaum zweifelhaft, dafs bei Einwirkung starker Salzsäure auf Diglycolsäure diejenige Quantität der letzteren, welche dieser Einwirkung unterliegt, in äquivalente Mengen Monochloressigsäure und Glycolsäure zerfällt, eine Ansicht, welche sich mit der Structurformel

$$\begin{array}{l} OH \\ CO \\ CH^2 \\ O \\ CH^2 \\ CO \\ OH \end{array}$$

vollständig in Harmonie befindet.

Keine der bekannten Thatsachen spricht gegen diese Structurformel für die Diglycolsäure. Nur zwei können erwähnt werden, welche sich nicht glatt unmittelbar aus derselben ergeben: einmal die schon vor längerer Zeit von mir aufgefundene, dafs beim Kochen von Monochloressigsäure mit überschüssigem Natron- oder Kalkhydrat neben glycolsaurem auch diglycolsaures Salz entsteht, und dann die in dieser Arbeit mitgetheilte, dafs bei Einwirkung von Monochloressigsäureäther auf glycolsaures Natron bei Gegenwart von Alkohol neben Glycolsäure- auch Diglycolsäureäther gebildet wird.

In jenem Falle kann man sich den Verlauf so erklären, dafs, indem aus zwei Moleculen Natronhydrat, welche auf zwei Molecule monochloressigsaures Natron wirken, zwei Molecule Chlornatrium entstehen, die zwei dabei aus dem Natronhydrat ausscheidenden Hydroxyle in Wasser und Sauerstoff zerfallen, welcher letztere die beiden Reste des monochloressigsauren Natrons zu einem Molecul vereinigt.

Man kann aber auch annehmen, dafs das diglycolsaure Salz sich bilde, wenn zwei Molecule monochloressigsauren

Natrons auf nur ein Atom Natronhydrat einwirken, indem ein Atom Chlor sich mit dem Natrium des Natronhydrats, das andere mit dem Natrium des zweiten Moleculs monochloressigsauren Natrons verbindet, der Wasserstoff des Natronhydrats aber an Stelle des letzteren Atoms Natrium, sein Sauerstoff dafür an die der beiden Atome Chlor tritt. Es würde dann zuerst saures diglycolsaures Natron entstehen, welches sich aber durch das vorhandene caustische Natron sofort sättigen würde.

Obgleich diese Vorstellungsweise den Vorgang dem bei Bildung des Diglycolsäureäthers aus Monochloressigsäureäther, glycolsaurem Natron und Alkohol stattfindenden analog erscheinen läfst, so pafst dieselbe doch nicht eben so gut, wenn statt Natronhydrat Kalkhydrat in Anwendung kommt.

Im obigen zweiten Falle erscheint die Erklärung noch weniger einfach. Wenn Alkohol, glycolsaures Natron und Monochloressigsäureäther auf einander wirken, so kann die Reaction nur durch die chemische Verwandtschaft des Natriums zum Chlor eingeleitet werden. In der That bildet sich Chlornatrium, und in der Regel spaltet sich der Alkohol in Hydroxyl und Aethyl, um die Lücken, die in jenen beiden entstanden sind, auszufüllen. Geschieht diefs, so bildet sich Glycolsäureäther. Wenn aber der Alkohol zwar sich eben so spaltet und sein Aethyl an die Stelle des Natriums setzt, aber sein Hydroxyl den Wasserstoff des Hydroxyls des glycolsauren Natrons als Wasser ausscheidet : dann übernimmt der Sauerstoff des letzteren, dessen eine Affinitätseinheit dadurch frei geworden ist, die Bindung des Restes des Monochloressigsäureäthers und es entsteht Diglycolsäureäther. Wodurch die eine und die andere dieser Umsetzungsweisen bedingt ist, davon haben wir noch keine Kenntnifs.

Halle, den 20. März 1868.

Zur Kenntnifs der Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n+2};

von *Carl Schorlemmer.*

III.

Oxydationsproducte.

In meiner letzten Mittheilung *) habe ich kurz erwähnt, wie sich die gesättigten Kohlenwassersoffe gegen verschiedene Oxydationsmittel verhalten; ich habe seitdem einige weitere Ergebnisse erhalten, welche ich hier mittheilen will.

Alle oxydirenden Körper, welche ich einwirken liefs, verbrennen diese Kohlenwasserstoffe entweder vollständig, oder zum gröfsten Theil zu Wasser und Kohlensäure.

Chromsäure erzeugt aufserdem noch kleine Mengen von Essigsäure. — Rauchende Salpetersäure übt in der Kälte durchaus keine Einwirkung aus, selbst wenn man die Flüssigkeiten monatelang unter häufigem Schütteln in Berührung läfst; bei gelindem Erwärmen aber schon tritt eine heftige Reaction ein, wobei Ströme von Kohlensäure und Oxyden des Stickstoffs entweichen. Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,4 wirkt eben so, nur weniger heftig. Die Kohlenwasserstoffe, welche ich mit Salpetersäure oxydirte, waren Hexyl- und Octylwasserstoff aus Steinöl und Diamyl. Die Producte waren in den drei Fällen identisch und bestanden aufser Kohlensäure und Wasser aus Bernsteinsäure, flüchtigen fetten Säuren, Nitrilen und einem dicken gelblichen, nicht flüchtigen Oele, welches Stickstoff enthielt. Alle diese Körper werden in verhältnifsmäfsig sehr geringer Menge gebildet, und ich konnte

---

*) Diese Annalen CXLIV, 184.

keinen, mit Ausnahme der Bernsteinsäure, welche das Hauptproduct bildet, näher untersuchen.

Die Flüssigkeiten wurden in einem mit langem Kühlrohre versehenen Gefäfse so lange erhitzt, als rothe Dämpfe auftraten, dann in eine Retorte gebracht und die verdünnte Säure nebst dem nicht angegriffenen Kohlenwasserstoffe und den flüchtigen Oxydationsproducten abdestillirt und die Rückstände in einer Schale so lange im Dampfbade erhitzt, als noch sauere Dämpfe entwichen. Es blieb ein dicker Syrup zurück, aus dem sich beim Erkalten Krystalle absetzten, welche sich auf Zusatz von Wasser lösten, während sich ein dickes Oel ausschied. Dieser ölförmige Körper ist in einer Lösung von Bernsteinsäure etwas löslich und liefs sich durch Umkrystallisiren der Säure nicht vollständig entfernen; dieselbe wurde deshalb mit kaltem Aether so lange gewaschen, bis sie farblos wurde, und sodann aus Wasser umkrystallisirt. Sie besafs die Krystallform der Bernsteinsäure, den Schmelzpunkt (180°) und alle übrigen characteristischen Eigenschaften. Die aus Hexylwasserstoff erhaltene Säure war nicht ganz von dem Oele befreit; ich erhielt dieselbe nur in sehr kleiner Menge; der Schmelzpunkt derselben konnte nicht genau festgestellt werden, da das Erweichen schon bei 110° anfing; ganz flüssig wurde sie indefs erst gegen 140°, doch konnte auch hier kein Zweifel sein, dafs es Bernsteinsäure war. Analysirt wurden das Calcium- und Silbersalz. Das Erstere wurde durch Sättigen der Säure mit Marmor und Einkochen der Lösung in kleinen mikroscopischen Krystallen von der bekannten Zusammensetzung $C_4H_4CaO_4 + H_2O$ erhalten. Das Wasser wurde durch Trocknen bei 180° und das Calcium durch heftiges Glühen des Rückstandes als Kalk bestimmt.

		Gefunden	
	Berechnet	Säure aus Hexylwasserstoff	aus Diamyl
CaO	32,2	33,3	32,6
H_2O	10,3	9,4	9,8.

Aus der Lösung des Calciumsalzes wurde durch Silbernitrat das Silbersalz gefällt, nach dem Waschen bei 120° getrocknet und das Silber durch Glühen bestimmt :

	Gefunden			
Berechnet	Säure aus Hexylwasserstoff		aus Octylwasserstoff	aus Diamyl
65,06	63,2	64,1	64,6	64,7.

Das oben erwähnte stickstoffhaltige Oel zersetzt sich beim Erhitzen; durch Kalilauge wird es in ein rothes Harz verwandelt; erhitzt man es längere Zeit mit rauchender Salpetersäure, so entsteht eine feste, weifse, in Wasser unlösliche Substanz, welche Stickstoff enthält und welche aus Alkohol in schönen langen breiten Nadeln krystallisirt. Um genaue Analysen auszuführen war nicht hinreichende Substanz vorhanden.

Von den flüchtigen Oxydationsproducten habe ich die aus Diamyl etwas näher untersucht. Das Destillat wurde mit Natriumcarbonat neutralisirt, die wässerige Lösung eingedampft, der Rückstand wieder in Wasser gelöst und diese Lösung nach dem Ansäuern mit Salpetersäure destillirt. Es wurde eine sauer reagirende Flüssigkeit erhalten, auf welcher Oeltröpfchen schwammen und welche schwach nach Valeriansäure roch. Durch fractionirte Fällung wurden aus der mit Natriumcarbonat gesättigten Lösung Silbersalze dargestellt.

Erste Fällung	45,27	pC. Ag
Zweite „	46,84	„ „
Dritte „	49,50	„ „

Silberönanthylat enthält 45,56 pC. und Silbervalerat 51,67 pC. Ag; die Säuren waren daher Oenanthylsäure, Valeriansäure und höchst wahrscheinlich Capronsäure. Das von der Salpetersäure nicht angegriffene Diamyl enthielt einen bei 230 bis 235° siedenden Körper, der dem Geruch und seinen Reactionen nach ein Nitril sein mufs. Durch Kochen

mit alkoholischer Kalilösung suchte ich daraus die entsprechende Säure zu erhalten; ich erhielt nur eine sehr kleine Menge, aus der ich kein reines Silbersalz darstellen konnte; dem Siedepunkte nach könnte diese Flüssigkeit Caprinitril $C_{10}H_{19}N$ sein.

An einem anderen Orte*) habe ich gezeigt, dafs die aus amerikanischem Steinöl dargestellten Amylverbindungen im specifischen Gewichte und den Siedepunkten vollständige Uebereinstimmung zeigen mit den aus Gährungsamylalkohol erhaltenen; nur der aus Steinöl gewonnene Kohlenwasserstoff siedet etwas höher, als der aus Jodamyl bereitete. Von dem Amylalkohol, welchen ich aus Steinöl darstellte, hatte ich etwa 3 Gramme. Ich habe dieselben mit einer Lösung bestehend aus 10 Theilen Wasser, 3 Theilen Schwefelsäure und 2 Theilen Kaliumbichromat in der Kälte oxydirt. Die Flüssigkeit roch im Anfang stark nach Valeral, dann trat der Geruch der Baldriansäure auf. Nachdem die Lösung eine rein grüne Farbe angenommen hatte, wurde abdestillirt und das Destillat mit Natriumcarbonat neutralisirt, wobei eine kleine Menge einer angenehm riechenden Flüssigkeit ungelöst blieb. Die wässerige Lösung wurde eingedampft und der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure destillirt. Auf dem stark nach Valeriansäure riechenden Destillate schwammen ölige Tropfen. Ein Theil desselben wurde mit Silbercarbonat gekocht und das Silbersalz analysirt; es wurden darin 56,4 pC. und 57,3 pC. Silber gefunden; Silbervalerat enthält aber 51,67 pC.

Neben Valeriansäure mufsten demnach Säuren von geringerem Kohlenstoffgehalte vorhanden sein, und es war leicht nachzuweisen, dafs Essigsäure in beträchtlicher Menge vorhanden war. Die saure Flüssigkeit wurde mehrmals destillirt

---

*) Jahresber. f. Chemie u. s. w. f. 1866, S. 526.

und die Rückstände wieder destillirt, bis der Geruch nach Valeriansäure verschwunden war. Die so erhaltene rückständige Flüssigkeit roch nun rein nach Essigsäure. Das Silbersalz enthielt 63,46 pC. Ag statt der berechneten 64,7 pC. *). — Die angenehm riechende Flüssigkeit, welche bei der Neutralisation zurückgeblieben war, wurde nochmals mit der oxydirenden Mischung behandelt; dieselbe hatte fast keine Einwirkung. Sie wurde dann getrocknet und destillirt; die Hauptmenge siedete zwischen 100 und 120° und diese Fraction ging bei dem Rectificiren fast vollständig zwischen 95 und 105° über; die kleine Menge höher siedender Flüssigkeit war dem Geruche nach zu urtheilen Amylvalerat.

Der Körper, welcher gegen 100° kocht, besitzt einen obstähnlichen Geruch, ganz verschieden von dem des Valerals; er verbindet sich mit den sauren Sulfiten der Alkalimetalle zu einer krystallisirten Verbindung. Die kleine Menge war nur zu einer Verbrennung ausreichend; dieselbe ergiebt, dafs die Formel dieser Flüssigkeit $C_5H_{10}O$ ist; wahrscheinlich war der Körper verunreinigt durch etwas Amylacetat.

0,308 Grm. Substanz gaben 0,774 Kohlensäure und 0,322 Wasser.

	Gefunden	die Formel $C_5H_{10}O$ verlangt	$C_7H_{14}O_2$ verlangt
C	68,5	69,77	64,61
H	11,6	11,63	10,77
O	—	18,60	24,62
		100,00	100,00.

Diese Verbindung ist ohne Zweifel ein Aceton und scheint identisch zu sein mit der, welche Kolbe bei der Oxydation des secundären Amylalkohols erhielt **). Wie dasselbe sich aus meinem Alkohole, welcher an Geruch und

*) Pedler erhielt bei der Oxydation von optisch-wirksamem Amylalkohol eine grofse Menge von Essigsäure (Journ. Chem. Soc. new ser. VI, 76).

**) Diese Annalen CXXXII, 108.

Siedepunkte vollständige Uebereinstimmung mit dem Gährungsamylalkohole zeigt, gebildet hat, ist mir unerklärlich.

Die Darstellung gröfserer Mengen von Amylalkohol aus Steinöl ist leider eine so langwierige Operation, dafs ich vorläufig diesen Gegenstand nicht weiter verfolgen kann. Ich habe die von mir beobachteten Thatsachen hier nur kurz erwähnt, da die Oxydationsproducte der verschiedenen Amylalkohole neuerdings von mehreren Chemikern untersucht werden.

Beziehungen zwischen Siedepunkt und Constitution.

Die gesättigten Kohlenwasserstoffe, deren Constitution mit mehr oder weniger Sicherheit erkannt ist, lassen sich in vier Gruppen ordnen. Die Glieder einer jeden solchen Gruppe zeigen eine sehr regelmäfsige Siedepunktsdifferenz, wenigstens die, welche bei gewöhnlicher Temperatur flüssig sind.

Erste Gruppe : Kohlenwasserstoffe, in welchen die Kohlenstoffatome eine einfache Kette bilden, oder in welchen kein Kohlenstoffatom mit mehr als zwei anderen in Verbindung steht. Hierher gehören aufser den drei Anfangsgliedern der Reihe, *Diäthyl*, *Hexylwasserstoff* aus Suberinsäure und *Heptylwasserstoff* aus Azelsäure. Die Gründe, welche mich veranlassen, die beiden letzteren hierher zu zählen, sind, dafs dieselben höhere Siedepunkte besitzen als ihre Isomeren, und es Thatsache ist, dafs alle Verbindungen, in welchen die Kohlenstoffatome auf diese einfache Weise aneinander gelagert sind, bei höherer Temperatur sieden, als isomere Verbindungen, in welchen Kohlenstoffatome mit mehr als zwei anderen in Verbindung stehen.

Auch die Bildung dieser Kohlenwasserstoffe spricht dafür. Die Säuren, aus welchen sie entstehen, bilden sich durch Spalten kohlenstoffreicher Verbindungen, und aus diesen

Säuren werden die Kohlenwasserstoffe durch weiteres Abspalten von Kohlenstoff erzeugt. Dieselben müssen daher eine einfache Constitution besitzen.

Die Differenz in den Siedepunkten der zwei Hydrüre ist 31°.

Hexylwasserstoff	C_6H_{14}	69°,5
Heptylwasserstoff	C_7H_{16}	100°,5.

Identisch mit dem aus Suberinsäure erhaltenen Hexylwasserstoff scheint der aus Steinöl zu sein. Das specifische Gewicht wurde allerdings von Cahours und Pelouze und von mir höher gefunden. Ich habe mich aber seitdem sicher überzeugt, dafs diefs darauf beruht, dafs dieser Kohlenwasserstoff noch Beimischungen enthält, welche sehr hartnäckig anhaften. Bei der Oxydation von 120 Grm. desselben mit Salpetersäure blieben 10 Grm. unangegriffen zurück; die ursprüngliche Flüssigkeit hatte den Siedepunkt 67 bis 69° und bei 15° das specifische Gewicht 0,6709; die bei der Oxydation übergebliebene kochte bei 69 bis 70° und hatte bei 16°,5 das specifische Gewicht 0,6651. Auch der aus Mannit von Erlenmeyer und Wanklyn *) dargestellte Hexylwasserstoff scheint damit identisch zu sein.

	Siedepunkt	spec. Gewicht
C_6H_{14} aus Suberinsäure	69°,5	0,6617 bei 17°
„ „ Mannit	68 bis 70°	0,6645 „ 16°,5
„ „ Steinöl	69 bis 70°	0,6651 „ 16°,5.

Zweite Gruppe: Die Kohlenwasserstoffe, welche hierher gehören, leiten sich vom Propylwasserstoff auf die Art ab, dafs sich an das mittlere Kohlenstoffatom eine einfache Kette anlagert.

Es sind hierher zu zählen Trimethylformen **), einige aus Gährungsbutyl- und Gährungsamylalkohol abgeleitete

*) Diese Annalen CXXXV, 137.

**) Daselbst CXLIV, 10.

Kohlenwasserstoffe, und Octylwasserstoff aus Caprylalkohol (siehe die folgende Abhandlung). Die Siedepunktsdifferenz in dieser Gruppe ist ebenfalls 31°.

		Siedepunkt beobachtet	Siedepunkt berechnet
Amylwasserstoff	$\{CH(CH_3)_2, C_2H_5\}$	30°	30°
Aethylbutyl	$\{CH(CH_3)_2, C_3H_7\}$	62°	61°
Aethylamyl	$\{CH(CH_3)_2, C_4H_9\}$	91°	92°
Octylwasserstoff	$\{CH(CH_3)_2, C_5H_{11}\}$	124°	123°.

Dritte Gruppe : Dieselben enthalten die Gruppe Isopropyl zweimal, oder es sind in denselben zwei Kohlenstoffatome enthalten, von welchen ein jedes mit drei anderen in Verbindung steht.

Die Siedepunktsdifferenz ist in dieser Gruppe nur 25°.

		Siedepunkt beobachtet	Siedepunkt berechnet
Di-Isopropyl	$\{CH(CH_3)_2, CH(CH_3)_2\}$	58°	58°
—	—	—	—
Dibutyl Amyl-Isopropyl	$\{CH(CH_3)_2, C_2H_4, CH(CH_3)_2\}$	109°	108°
Amylbutyl	$\{CH(CH_3)_2, C_3H_6, CH(CH_3)_2\}$	132°	133°
Diamyl	$\{CH(CH_3)_2, C_4H_8, CH(CH_3)_2\}$	158°	158°

Vierte Gruppe : Kohlenwasserstoffe, in welchen ein Kohlenstoffatom mit vier anderen in Verbindung steht. Aus dieser Gruppe ist bis jetzt nur ein Glied bekannt, nämlich das von Friedel und Ladenburg dargestellte Carbdimethyldiäthyl, welches bei 86 bis 87° siedet *).

*) Diese Annalen CXLII, 310.

Wie man sieht, lassen sich aus den Siedepunkten der Sumpfgaskohlenwasserstoffe, ähnlich wie bei den Benzolkohlenwasserstoffen, Schlüsse auf die Constitution derselben machen. Weitere Forschungen über diesen Gegenstand müssen zeigen, wie weit das hier dargelegte Gesetz gültig ist.

Ueber den Caprylalkohol aus Ricinusöl;

von *Demselben.*

Unter den chemischen Verbindungen, über denen ein gewisses Dunkel schwebt, trotzdem dafs dieselben wiederholt von verschiedenen Chemikern sorgfältig untersucht worden sind, ist wohl die aus Ricinusöl dargestellte alkoholische Flüssigkeit eines der hervorragendsten Beispiele. Von seiner Entdeckung an bis zur neuesten Zeit wird dieser Körper abwechselnd von dem Einen für Caprylalkohol, von dem Anderen für Oenanthylalkohol erklärt.

Bouis, welcher diese Verbindung entdeckte, führt als Beweis, dafs sie Caprylalkohol sei, an, dafs sie bei gemäfsigter Wirkung von Salpetersäure Caprylsäure gebe *), allerdings nur in geringer Menge, während der gröfste Theil des Alkohols zu kohlenstoffärmeren Säuren oxydirt werde. Kolbe dagegen glaubt, gerade wegen der Bildung dieser Säuren, dafs sie ein secundärer Alkohol sei, und zwar dem Siedepunkt nach zu schliefsen Methyl-Hexylcarbinol **).

---

*) Ann. chim. phys. [3] XLIV, 123.

**) Diese Annalen CXXXII, 116.

Ich will hier im Voraus bemerken, dafs Kolbe's Vermuthung richtig ist; durch gemäfsigte Oxydation läfst sich der Alkohol vollständig in Methylönanthol überführen, in das ihm entsprechende Aceton, welches bei der Darstellung des Alkohols häufig als Nebenproduct auftritt.

Der Alkohol, welchen ich für die vorliegende Arbeit benutzte, war aus Ricinusöl auf die bekannte Art dargestellt worden. Die Destillation wurde in einer Flasche aus dünnem Kupferblech so rasch als möglich ausgeführt und das Destillat so lange über geschmolzenes Aetzkali rectificirt, bis dasselbe keine Einwirkung mehr hatte. Aufser dem Alkohol hatten sich noch höher und niedriger siedende Producte gebildet. Ich habe die letzteren genauer untersucht; dieselben bestehen aus verschiedenen Kohlenwasserstoffen, welche sich mit Brom direct verbinden; vorherrschend darunter ist bei 125° siedendes Octylen; ich werde über dieselben später berichten. Eine ziemlich beträchtliche Menge Flüssigkeit siedete zwischen 160 und 178°, namentlich schien der Siedepunkt bei 170° etwas constant zu sein; dieselbe enthielt kein Methyl-Oenanthol; Natriumbisulfit war ganz ohne Einwirkung, überhaupt war in der über Aetzkali rectificirten Flüssigkeit kein acetonartiger Körper nachzuweisen. Chapman giebt an, dafs das gegen 170° Siedende Heptylalkohol enthalte *). Ich liefs, um diese Verbindung zu isoliren, Jod und Phosphor darauf einwirken. Das jodirte Product liefs sich durch Fractionirung fast vollständig in unter 160° siedende Kohlenwasserstoffe und in bei 210 bis 215° siedendes Capryljodid zerlegen; Heptylalkohol war also keiner vorhanden, sondern die zwischen 160 und 178° siedende Flüssigkeit war ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen mit Caprylalkohol, das sich durch Destillation nicht weiter zer-

*) Journ. Chem. Soc.

legen liefs. Den Siedepunkt des reinen Caprylalkohols fand ich bei 181⁰ (corrigirt).

Um denselben zu oxydiren löste ich 2 Theile Kaliumbichromat in 10 Theilen Wasser und setzte 3 Theile Schwefelsäure zu. Der Alkohol wurde zu der erkalteten Mischung in kleinen Portionen zugesetzt und die Reaction durch Eintauchen der Flasche in kaltes Wasser gemäfsigt; es fand dabei keine Gasentwickelung statt. Als die Reaction aufhörte, wurde die Flüssigkeit destillirt und das schwach saure Destillat, auf welchem eine ölige Schichte schwamm, mit Natriumcarbonat neutralisirt; das Oel blieb der Hauptmenge nach unverändert. Es reagirte neutral, besafs den characteristischen Geruch des Methylönanthols und verband sich vollständig mit Natriumbisulfit zu einer krystallisirten Verbindung, welche zwischen Fliefspapier ausgeprefst und getrocknet wurde; das Aceton wurde durch Natronlauge abgeschieden, getrocknet und destillirt; es ging vollständig zwischen 170 und 172⁰ über. Die obige Oxydationsmischung hatte in der Kälte fast keine Einwirkung auf das Methylönanthol; erst bei gelindem Erwärmen tritt Reaction ein, wobei eine schwache Kohlensäureentwickelung stattfindet. Durch Destillation, Behandeln des Destillats mit Natriumcarbonat, weitere Oxydation des nicht angegriffenen Methylönanthols, wurde eine beträchtliche Menge eines Natriumsalzes erhalten, welches sich als ein Gemische von Natriumacetat und Natriumcaproat auswies.

Auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure schied sich eine ölige Säure aus, die nach Capronsäure roch und bei 198 bis 200⁰ kochte. Ein Theil derselben wurde mit Ammoniak neutralisirt und die Lösung mit Silbernitrat gefällt; es entstand ein weifser schwerer Niederschlag, welcher weder beim Kochen noch am Lichte sich merklich änderte.

1. 0,2407 Grm. dieses Silbersalzes gaben 0,1170 metallisches Silber.

2. 0,3720 Grm. des Salzes gaben 0,1810 Silber.

Berechnet für $C_8H_{11}AgO_2$	Gefunden 1.	Gefunden 2.
48,43 pC. Ag	48,6	48,6.

Aus einem anderen Theile der Säure wurde das Baryumsalz dargestellt; aus heifsem Wasser umkrystallisirt wurde es in langen sternförmig vereinigten Nadeln erhalten.

0,2475 Grm. dieses Salzes bei 100° getrocknet gaben 0,1318 Baryumcarbonat, entsprechend 0,0916 Ba.

Berechnet für $(C_8H_{11}O_2)_2Ba$	Gefunden
37,33 pC. Ba	37,4.

Ich habe aufserdem noch den Aethyläther dargestellt; derselbe siedete bei 161 bis 163°; nach Fehling siedet das Aethylcaproat bei 162° *).

Die Flüssigkeit, von der die Capronsäure abgenommen worden war, wurde destillirt und das zuletzt Uebergehende für sich aufgefangen; dasselbe war stark sauer und roch rein nach Essigsäure; es wurde, um jede Spur von Capronsäure zu entfernen, noch zweimal destillirt.

Was zuletzt destillirte wurde durch Kochen mit Silbercarbonat neutralisirt; aus der Lösung krystallisirte beim Erkalten Silberacetat in seinen characteristischen Nadeln.

1. 0,2140 Grm. dieses Salzes gaben 0,1373 Silber.

2. 0,5895 Grm. gaben 0,3825 Silber.

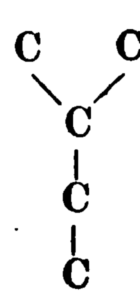
Berechnet für $C_2H_3AgO_2$	Gefunden 1.	Gefunden 2.
64,67 pC. Ag	64,2	64,9.

Hiermit ist also vollständig bewiesen, dafs der s. g. Caprylalkohol ein secundärer Alkohol, und zwar nach Kolbe's

*) Diese Annalen LIII, 408.

Bezeichnung Methyl-Hexylcarbinol $C\begin{cases}CH_3\\C_6H_{13}\\H\\OH\end{cases}$ ist. Bei der Oxydation geht derselbe erst in das entsprechende Aceton, das Methylönanthol, über, welches bei weiterem Oxydiren in Capronsäure und in Essigsäure zerfällt, wie es die Theorie verlangt.

Es entsteht nun die weitere Frage, was die Constitution der in diesem Alkohol enthaltenen Gruppe C_6H_{13} ist. Die aus Fetten dargestellte Capronsäure, so wie die synthetisch aus Amylcyanid erhaltene scheinen identisch zu sein, und identisch mit diesen ist die, welche bei der Oxydation des Capryl- oder Isooctylalkohols entsteht. Nun sind nach Erlenmeyer*) die Kohlenstoffatome im Amyl auf folgende Weise geordnet:



Diese Gruppirung wäre folglich auch in der Capronsäure anzunehmen und also auch in dem secundären Octylalkohol. Um darüber Andeutungen zu erhalten, stellte ich aus dem Alkohol den Kohlenwasserstoff C_8H_{18} dar. Diese Darstellung ist sehr einfach und mittelst derselben lassen sich alle Alkohole vollständig in die entsprechenden Kohlenwasserstoffe verwandeln. Der Alkohol wurde zuerst durch Einwirkung von Jod und Phosphor in das Jodid übergeführt und dasselbe in einem Kolben mit Zinkdrehspänen und verdünnter Salzsäure zusammengebracht und das Gefäfs durch kaltes Wasser gut abgekühlt. Nach einigen Stunden ist die schwere Jodidschichte verschwunden und eine leichte Schichte schwimmt

*) Zeitschrift f. Chemie, neue Folge, III, 117.

oben auf; dieselbe besteht aus dem reinen Kohlenwasserstoff; noch anhängende Spuren von Jodid und Alkohol lassen sich durch Behandeln mit concentrirter Salpetersäure leicht entfernen; durch Destillation über Natrium wird der Kohlenwasserstoff vollständig rein erhalten. Er siedet bei 124° und hat bei 12°,5 das spec. Gewicht 0,7083.

0,287 Grm. Substanz gaben 0,415 Wasser und 0,884 Kohlensäure.

	Berechnet		Gefunden
C_8	96	84,2	84,0
H_{18}	18	15,8	16,1
	114	100,0	100,1.

Wie ich in der vorhergehenden Abhandlung gezeigt habe, kommt dieser Siedepunkt einem Kohlenwasserstoffe zu, der die Constitution $\begin{cases} CH(CH_3)_2 \\ C_5H_{11} \end{cases}$ hat, und die Constitution des Isooctylalkohols wird daher durch folgende aufgelöste Formel ausgedrückt :

$$\begin{array}{c} CH_3\ \ CH_3 \\ \diagdown\ \diagup \\ CH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

Aus Sebacinsäure erhielt Riche beim Erhitzen mit Aetzbaryt den Kohlenwasserstoff C_8H_{18}, welcher bei 126° siedet *). Aus Riche's Angaben geht hervor, dafs er denselben nicht rein erhielt. Ich habe denselben auf dieselbe Weise aus Sebacinsäure dargestellt und durch Behandeln mit Säuren u. s. w. sorgfältig gereinigt. Derselbe ist identisch

*) Diese Annalen CXVII, 265.

mit dem Kohlenwasserstoff aus Isooctylalkohol; er siedet bei 123 bis 125° und hat bei 12°,5 das spec. Gewicht 0,7083.

In der Sebacinsäure wäre also ebenfalls obige Gruppirung der Kohlenstoffatome anzunehmen.

Secundärer Amylalkohol und Octylalkohol lassen sich auf dieselbe Weise vom tertiären Butylalkohol ableiten, wie Gährungsbutylalkohol und Amylalkohol vom secundären Propylalkohol.

		Siedepunkt	Unterschied			Siedepunkt	Unterschied
Secundärer Propylalkohol	CH_3 CH_3 \ / CH | OH	84°		Tertiärer Butylalkohol	CH_3 CH_3 \ / COH | CH_3	82°	
			24°				26°
Gährungs-Butylalkohol	CH_3 CH_3 \ / CH | CH_2 | OH	108°		Secundärer Amylalkohol	CH_3 CH_3 \ / CH CHOH | CH_3	108°	
			24°				3 × 24°
Gährungs-Amylalkohol	CH_3 CH_3 \ / CH | CH_2 | CH_2 | OH	132°		Secundärer Octylalkohol	CH_3 CH_3 \ / CH | CH_2 | CH_2 | CH_2 | CHOH | CH_3	181°	

Die Siedepunktsdifferenz in beiden Reihen ist ungefähr 24° und ferner haben die Glieder der ersten Reihe denselben Siedepunkt, wie die der zweiten Reihe, welche CH_2 mehr enthalten.

Ueber die künstliche Bildung des Cumarins und seiner Homologen;

von *W. H. Perkin* *).

Bekanntlich giebt das Cumarin bei dem Schmelzen mit Kaliumhydrat Salicylsäure und Essigsäure. Diese Thatsache hat natürlich die Chemiker zu der Annahme veranlafst, dafs eine nahe Beziehung des Cumarins zu der Salicyl-Reihe existiren müsse. Doch scheint Keiner diesen Gegenstand untersucht zu haben, und in der That bietet die Vergleichung der Formel des Cumarins mit der irgend eines Gliedes dieser Reihe keinen Anhaltspunkt für die Speculation. Vergleichen wir z. B. die Formel des Cumarins mit der des Salicylwasserstoffs, so finden wir nur eine Differenz von 2 At. Kohlenstoff; aber man hat sich daran zu erinnern, dafs die Salicylsäure nicht aus der Einwirkung des Kaliumhydrats auf das Cumarin, sondern aus der Zersetzung der Cumarsäure resultirt, und dafs somit, genau genommen, es die Cumarsäure und nicht das Cumarin ist, welche in Beziehung zu der Salicyl-Reihe steht.

Unter der Bezeichnung Acetosalicylol ist ein mit Cumarsäure isomerer Körper beschrieben worden, und diese Substanz, welche ein Acetyl-Derivat des Salicylwasserstoffs ist, sollte bei dem Schmelzen mit Kaliumhydrat genau dieselben Zersetzungsproducte gaben, wie die Cumarsäure bei ähnlicher Behandlung.

In einer vor Kurzem gemachten Mittheilung **) habe ich angegeben, dafs ich das Acetosalicylol oder richtiger den

---

*) Journal of the Chemical Society, new series, VI, 53.

**) Diese Annalen CXLVI, 370. *D. R.*

Acetosalicylwasserstoff nach Cahours' Verfahren nicht erhalten konnte, und dafs auch meine Versuche, diesen Körper durch Einwirkung des Essigsäureanhydrids auf Salicylwasserstoff darzustellen, vergeblich waren.

Es schien mir dann wahrscheinlich, dafs ein besseres Resultat sich ergeben möge, wenn an der Stelle des Salicylwasserstoffes das Natrium-Derivat desselben angewendet würde; nämlich :

$$\left(\begin{matrix}CO, H \\ C_6H_4 \\ Na\end{matrix}\!\!\left.\begin{matrix}\\ \\ \end{matrix}\right\}O\right) + \left.\begin{matrix}Ac \\ Ac\end{matrix}\right\}O = \left(\begin{matrix}CO, H \\ C_6H_4 \\ Ac\end{matrix}\!\!\left.\begin{matrix}\\ \\ \end{matrix}\right\}O\right) + \left.\begin{matrix}Na \\ Ac\end{matrix}\right\}O.$$

Natriumsalicylwasserstoff — Acetosalicylwasserstoff.

Bei Ausführung dieses Versuches wurden folgende Resultate erhalten :

Der Natriumsalicylwasserstoff verliert, wenn der Einwirkung von Essigsäureanhydrid unterworfen, rasch seine gelbe Farbe und löst sich dann auf; diese Auflösung ist von dem Freiwerden von beträchtlich viel Wärme begleitet, denn das Gemische wird ganz heifs. Wenn sich diese Einwirkung gemäfsigt hat und man kocht das Product einige Minuten und giefst es dann in Wasser, so sinkt ein ölartiger Körper nieder und essigsaures Natrium löst sich. Bei der Destillation dieses Oeles geht zuerst etwa der Zersetzung entgangenes Essigsäureanhydrid über, und dann Salicylwasserstoff; die Temperatur steigt nun ziemlich rasch, und wenn sie 290° erreicht hat, geht alles noch Rückständige über und erstarrt, wenn in einer Vorlage gesondert aufgesammelt, bei dem Erkalten zu einer krystallinischen Masse. Dieses Product ergab nach dem Reinigen durch Auspressen zwischen Fliefspapier und 2- bis 3 maliges Umkrystallisiren aus Alkohol Zahlen, welche der Formel $C_9H_6O_2$ entsprechen :

	berechnet		gefunden	
C_9	108	73,97	74,07	73,87
H_6	6	4,11	4,36	4,28
O_2	32	21,92	—	—
	146	100,00.		

Man sieht, dafs diese Formel nicht die des Acetosalicylwasserstoffs ist, da sie dafür 1 Aeq. Wasser zu wenig enthält. Aber die Formel ist die des *Cumarins.*

Um zu beweisen, dafs diese Substanz wirklich reines Cumarin und mit dem natürlich vorkommenden identisch ist, wurden folgende Vergleichungen seiner Eigenschaften mit denen eines aus Tonkabohnen bereiteten Präparates angestellt.

1) Als beide Producte neben einander aus Wasser krystallisirt wurden, waren sie nicht von einander zu unterscheiden, so übereinstimmend war das Aussehen der Krystalle und die Art der Gruppirung derselben.

2) Dieselbe Uebereinstimmung zeigte sich, als beide Producte neben einander aus Alkohol krystallisirt wurden :

3) Ihre Schmelzpunkte waren identisch.

4) Ihre Siedepunkte waren gleichfalls identisch.

5) Bei dem Erhitzen mit concentrirtem wässerigem Kali gab jedes dieser Producte Cumarsäure, und weiter noch besafs die aus jedem derselben dargestellte Säure denselben Schmelzpunkt, wie die aus dem anderen dargestellte.

6) Mit Kaliumhydrat geschmolzen gaben beide Producte Salicylsäure.

7) Sie besafsen auch genau denselben Geruch.

Ich hatte schon früher der chemischen Gesellschaft zu London eine Mittheilung über die künstliche Bildung dieser Substanz gemacht *), aber damals angegeben, dafs ich noch

*) The Laboratory 1867, p. 136.

nicht hatte feststellen können, ob sie mit dem natürlich vorkommenden Cumarin identisch oder nur isomer sei; auf Grund der vorhergehenden Vergleichungen läfst sich aber, wie ich glaube, doch mit Sicherheit schliefsen, dafs das künstlich dargestellte Cumarin mit dem aus der Tonkabohne erhaltenen identisch ist.

Es ist hier wohl am Platze, einige Angaben bezüglich der Eigenschaften des Cumarins zu machen, welche ich etwas anders gefunden habe, als sie in den Lehrbüchern der Chemie angegeben werden. Der Schmelzpunkt dieser Substanz liegt fast um 20^0 höher, als er angegeben wird, nämlich zwischen 67 und 67^0,5 C. Ihr Siedepunkt liegt auch viel höher, da meine Beobachtungen für ihn 290,5 bis 291^0 geben, während man für ihn gewöhnlich 270^0 C. angegeben findet. Es wird auch gesagt, dafs das Cumarin in einer Lösung von Kaliumhydrat leicht löslich sei; diese Angabe ist vollkommen richtig, wenn sie sich auf siedende, aber nicht, wenn sie sich auf kalte Lösungen dieses Alkali's bezieht; die dünnen Krystalle, welche man durch Krystallisation dieser Substanz aus Wasser erhält, lösen sich in einer concentrirten kalten wässerigen Lösung von Kaliumhydrat nur mit äufserster Langsamkeit auf.

Den Schmelzpunkt der Cumarsäure habe ich zwischen 207 und 208^0 C. liegend gefunden, während für ihn gewöhnlich 190^0 C. angegeben wird.

Die Bildung des Cumarins aus Essigsäureanhydrid und Natriumsalicylwasserstoff stellte es als wahrscheinlich hin, dafs bei der Anwendung anderer Säureanhydride an der Stelle des Essigsäureanhydrids eine ganze Reihe von Körpern erhalten werden könne, welche mit dem Cumarin homolog sind. Diese Vermuthung ist durch meine Versuche bestätigt worden.

Buttersäure-Cumarin. — Buttersäureanhydrid wirkt auf Natriumsalicylwasserstoff nur langsam ein, aufser wenn die Einwirkung durch Erwärmen unterstützt wird; die Natriumverbindung verliert dann ihre Farbe und löst sich allmälig auf; wenn man einige Minuten gekocht hat und dann das Product in Wasser giefst, so scheidet es sich als ein Oel aus, während das entstandene buttersaure Natrium sich löst. Bei der Rectification dieses Oels gehen zuerst Buttersäureanhydrid und etwas Salicylwasserstoff über; dann steigt die Temperatur rasch, und die ganze Menge des oberhalb 290° C. übergehenden Productes krystallisirt bei dem Erkalten. Dieses Product wird durch Auspressen zwischen Fliefspapier und 2- bis 3maliges Umkrystallisiren aus Alkohol vollkommen rein erhalten. Bei einem Versuche erhielt ich aus 12 Grm. Natriumsalicylwasserstoff 3 Grm. dieser Substanz. Bei der Analyse ergab dieselbe Zahlen, welche der Formel $C_{11}H_{10}O_2$ entsprechen :

	berechnet		gefunden	
C_{11}	132	75,86	75,55	75,71
H_{10}	10	5,75	5,89	5,82
O_2	32	18,39	—	—
	174	100,00.		

Diese Formel enthält C_2H_4 mehr, als die des Cumarins, so dafs die Differenz dieselbe ist, wie die zwischen den Formeln der Essigsäure und der Buttersäure; diese Substanz ist wirklich ein *Buttersäure-Cumarin*, homolog mit dem natürlich vorkommenden Cumarin.

Das Buttersäure-Cumarin schmilzt bei 70 bis 71° C., und bei dem Erkalten erstarrt es zu einer schönen krystallinischen Masse; bei 296 bis 297° C. destillirt es unter schwacher Zersetzung. Es ist nur wenig löslich in siedendem Wasser; die Lösung trübt sich bei dem Erkalten milchig, und nach einiger Zeit scheidet sie eine geringe Menge Krystalle in

Form kleiner Nadeln aus. In siedendem Alkohol löst es sich reichlich, und bei dem Stehen dieser Lösung scheidet es sich in grofsen durchscheinenden Prismen aus. Es ist leicht löslich in Aether.

Dieser Körper besitzt den Geruch des gewöhnlichen Cumarins und zugleich den nach frischem Honig.

Das Buttersäure-Cumarin ist fast unlöslich in kaltem wässerigem Kaliumhydrat, und selbst bei mäfsigem Erwärmen mit einer gesättigten Lösung dieses Alkali's schmilzt es nur und schwimmt wie ein Oel oben auf; bei stärkerem Erhitzen löst es sich jedoch vollständig, unter Bildung einer blafsgelben Lösung; diese wird bei stärkerer Concentration trübe, und bei sehr kurzem Stehen erhebt sich ein Oel an die Oberfläche, welches bei dem Erkalten zu einer zähen Masse wird; dieses Product kann dann leicht von dem noch flüssig bleibenden überschüssigen Kaliumhydrat getrennt werden. Es ist eine Verbindung von Buttersäure-Cumarin und Kaliumhydrat; es ist zerfliefslich und sehr löslich in Wasser; Säuren zersetzen es leicht unter Abscheidung von Buttersäure-Cumarin. Bei dem Erhitzen trocknet diese Verbindung zu einer gelben amorphen Masse ein, und dann zersetzt sie sich unter Umwandlung zu dem Kaliumsalz einer neuen Säure, welche mit der Cumarsäure homolog, nämlich die Cumarsäure des Buttersäure-Cumarins zu sein scheint. Diese Säure ist krystallinisch und leichtlöslich in kohlensaurem Natrium und Ammonium. Ich hatte nicht genug Substanz, eine Analyse dieser Säure auszuführen.

Auf Zusatz von Brom zu diesem Cumarin verflüssigt sich dasselbe, und bei Destillation des Productes wird eine steife harzige Masse erhalten, welche bei dem Digeriren mit alkoholischem Kaliumhydrat eine Säure giebt, die aus der alkalischen Lösung mittelst Chlorwasserstoffsäure abgeschieden

werden kann. Gewöhnliches Cumarin giebt bei der Behandlung mit Brom ein ähnliches Product.

Buttersäure-Cumarin wird bei dem Erhitzen mit geschmolzenem Kaliumhydrat zersetzt, und es giebt dabei Salicylsäure, zugleich mit Phenylhydrat und anscheinend mit Buttersäure; aber der Geruch der letzteren wird sehr unkenntlich gemacht durch die Anwesenheit des Phenylhydrats.

Valeriansäure-Cumarin. — Valeriansäureanhydrid scheint auf Natriumsalicylwasserstoff in der Kälte kaum einzuwirken, aber bei dem Erwärmen wirken beide Substanzen allmälig auf einander ein, unter Bildung einer klaren Flüssigkeit. Bei der Ausführung dieses Versuches ziehe ich es vor, die Natriumverbindung dem kochenden Anhydrid zuzusetzen, und dann das Gemische während einiger Minuten digeriren zu lassen. Das ölige Product, welches sich hierbei bildet, wird nach dem Schütteln mit Wasser zur Beseitigung von valeriansaurem Natrium gesammelt und destillirt, und der oberhalb 290° C. siedende Theil gesondert aufgesammelt. Dieses Destillat verhält sich in sofern anders als die in den vorhergehenden Versuchen erhaltenen Producte, als es nicht krystallisirt, selbst nicht bei tagelangem Stehen, und erst nach wiederholten Versuchen gelang es mir, ein Verfahren ausfindig zu machen, es zu reinigen.

Dieses Verfahren gründet sich auf die Eigenschaften der Cumarine, in siedenden Lösungen von Kaliumhydrat sich aufzulösen, und wurde in folgender Weise ausgeführt.

Das erwähnte ölige Destillat wurde mit siedender starker Lösung von Kaliumhydrat gut geschüttelt, dann mit Wasser verdünnt und mit Aether gemischt, um alle öligen Producte zu beseitigen; die klare wässerige Lösung schied bei dem Ansäuern mit Chlorwasserstoffsäure das neue Cumarin aus, welches in Aether aufgenommen wurde, und die ätherische Lösung wurde mit kohlensaurem Natrium geschüttelt, um

etwa vorhandene Säuren zu entfernen. Bei dem Abdampfen dieser Lösung wurde das neue Product als ein Oel erhalten, welches bei dem Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrte. Es wurde dann von öligen Verunreinigungen durch Pressen zwischen Fliefspapier befreit; nach 2- bis 3maligem Umkrystallisiren aus Alkohol war es vollkommen rein. Aus 12 Grm. Natriumsalicylwasserstoff und etwa 14 Grm. Valeriansäureanhydrid erhielt ich nach dem beschriebenen Verfahren 2 Grm. dieses neuen Cumarins. Zwei Verbrennungen, ausgeführt mit Präparaten von verschiedenen Darstellungen, ergaben für die Zusammensetzung dieses Körpers Zahlen, welche zu der Formel $C_{12}H_{12}O_2$ stimmen :

	berechnet		gefunden	
C_{12}	144	76,59	76,74	76,36
H_{12}	12	6,38	6,43	6,56
O_2	32	17,03	—	—
	188	100,00.		

Diese Substanz ist also *Valeriansäure-Cumarin.*

Das Valeriansäure-Cumarin schmilzt bei 54° C. und erstarrt bei dem Erkalten zu einer prächtigen krystallinischen Masse; bei 301° siedet es und destillirt es unter geringer Zersetzung. Es riecht nach Cumarin, aber nicht so stark wie das Buttersäure-Cumarin. In siedendem Wasser ist es etwas weniges löslich, aber in kaltem Wasser scheint es ganz unlöslich zu sein. Es ist leicht löslich in Alkohol, aus welcher Lösung es in schönen, fast 3/4 Zoll langen durchsichtigen Prismen krystallisirt; die Krystalle scheinen schiefe sechsseitige Prismen zu sein. Dieser Körper ist auch leicht löslich in Aether.

Dieses Cumarin ist in kalten Lösungen der Alkalien unlöslich. Setzt man es zu einer concentrirten Lösung von Kaliumhydrat, welche mit etwa 1/4 ihres Volumes an Wasser verdünnt und mäfsig erhitzt ist, so schmilzt es und fliefst es

wie ein Oel oben auf; aber bei stärkerem Erhitzen löst es sich vollständig. Diese Lösung wird bei dem Concentriren milchig, und nach sehr kurzem Stehen bildet sich an ihrer Oberfläche eine ölige Schichte, die bei dem Erkalten zu einer zähen Masse wird; sie ist eine Verbindung von Valeriansäure-Cumarin und Kaliumhydrat. Dieses Product ist sehr zerfliefslich und leicht löslich in Wasser. Durch Chlorwasserstoffsäure wird es zersetzt, unter Freiwerden des Valeriansäure-Cumarins. Bei starkem Erhitzen wird es zersetzt und giebt es dabei eine Säure, welche wahrscheinlich das dem Valeriansäure-Cumarin entsprechende Homologe der Cumarsäure ist.

Mit schmelzendem Kaliumhydrat behandelt giebt dieses Cumarin Salicylsäure, Phenylhydrat und anscheinend eine kleine Menge Valeriansäure.

Mit Fünffach-Chlorphosphor destillirt giebt es ein zähes Oel, welches bei mäfsigem Erhitzen einen Terpentingeruch ausstöfst, und bei dem Verbrennen eine grün gesäumte Flamme giebt, zum Beweise, dafs es ein chlorhaltiger Körper ist.

Aus den im Vorhergehenden mitgetheilten Resultaten läfst sich ersehen, dafs das Cumarin nur ein Glied einer ganzen Reihe homologer Körper ist, welche aus Natriumsalicylwasserstoff und Säureanhydriden gebildet werden können. Es wirft sich somit die Frage auf, welcher Art die Reaction sei, auf Grund deren diese Körper entstehen, und demgemäfs auch, welche Constitution diesen Körpern beizulegen sei.

Zur Beantwortung dieser Fragen hat man zweckmäfsig die Bildung des gewöhnlichen Cumarins in Betracht zu ziehen, da dasselbe bezüglich seiner chemischen Eigenschaften besser bekannt ist, als seine Homologe.

Die Reaction, durch welche dieser Körper gebildet wird, scheint in zwei getrennten Phasen vor sich zu gehen: einer ersten, in welcher Acetosalicylwasserstoff entsteht, gemäfs der Gleichung:

$$\left(\begin{matrix}CO,H \\ C_6H_4 \\ Na\end{matrix}\right\}O\Big) + \left.\begin{matrix}Ac \\ Ac\end{matrix}\right\}O = \left(\begin{matrix}CO,H \\ C_6H_4 \\ Ac\end{matrix}\right\}O\Big) + \left.\begin{matrix}Na \\ Ac\end{matrix}\right\}O,$$

Natriumsalicylwasserstoff — Acetosalicylwasserstoff

und dann einer zweiten, in welcher aus diesem Acetosalicylwasserstoff durch die Elimination von 1 Aeq. Wasser Cumarin gebildet wird.

Bezüglich der ersten Phase habe ich gefunden, dafs bei sehr sorgfältiger Behandlung des Natriumsalicylwasserstoffs wirklich Acetosalicylwasserstoff gebildet wird *).

Bezüglich der zweiten Phase läfst sich die Erklärung nicht so leicht geben, nämlich die Auskunft darüber, aus welchem Theile des Acetosalicylwasserstoffs das Aequivalent Wasser ausgeschieden wird.

Zieht man in Betracht, dafs dieser Vorgang bewirkt werden mufs entweder durch das Dehydrationsvermögen von siedendem Essigsäureanhydrid, oder durch eine, 300° C. nicht übersteigende Temperatur, so ist es nicht wahrscheinlich, dafs das Acetyl-Radical dabei betheiligt ist, namentlich da Essigsäure entsteht, wenn Cumarin oder Cumarsäure mittelst Kaliumhydrat zersetzt wird.

Es ist auch klar, dafs der Acetosalicylwasserstoff seinen Character als Essigsäure-Verbindung verliert, wenn er zu

---

*) Diese Substanz besitzt alle die von der Theorie ihr angewiesenen Eigenschaften, namentlich die eines Aldehyds und einer Essigsäure-Verbindung. Sie verbindet sich leicht mit zweifach-schwefligsauren Alkalien und sie wird durch eine alkoholische Lösung von Kaliumhydrat leicht zersetzt, unter Bildung von essigsaurem Kalium und von Kaliumsalicylwasserstoff. Ich hoffe, bald Ausführlicheres über diesen Körper mittheilen zu können.

Cumarin umgewandelt wird; sonst müfste das Cumarin bei dem Auflösen in concentrirter Kaliumhydratlösung ganz auseinander spalten, anstatt Cumarsäure zu bilden.

Ferner ist es klar, dafs er seinen typischen Aldehyd-Wasserstoff verloren hat; denn sonst würde das Cumarin ein Aldehyd sein. — Unter der Annahme, dafs diese Betrachtungen richtig seien, läfst sich die Veränderung, welche der Acetosalicylwasserstoff bei dem Verlust von 1 Aeq. Wasser und der damit verbundenen Umwandlung zu Cumarin erleidet, in folgender Weise ausdrücken :

$$\left.\begin{matrix}\left(\begin{matrix}CO, H\\C_6H_4\end{matrix}\right)\\\left(\begin{matrix}CO\\CH_3\end{matrix}\right)\end{matrix}\right\}O - H_2O = \left.\begin{matrix}\left(\begin{matrix}CO\\C_6H_3\end{matrix}\right)\\\left(\begin{matrix}CO\\CH_3\end{matrix}\right)\end{matrix}\right\}$$

Acetosalicylwasserstoff — Cumarin.

Nach dieser Formel ist das Cumarin ein gemischtes Säureradical, bestehend aus 1 Mol. Acetyl verbunden mit 1 Mol. des Radicals C_7H_3O. Letzteres würde in dieselbe Reihe wie das Cinnamyl gehören, und ich schlage vor, es als *Diptyl* zu bezeichnen.

Es ist nun zuzusehen, in welcher Weise auf Grund der eben gegebenen Formel die Reactionen des Cumarins sich erklären. Ich betrachte zuerst die Bildung der Cumarsäure.

Diese Säure wird gebildet, indem das Cumarin unter Mitwirkung von Kaliumhydrat 1 Aeq. Wasser aufnimmt, ebenso, wie aus Aethylen unter Mitwirkung von Schwefelsäure Alkohol entsteht :

$$\left.\begin{matrix}\left(\begin{matrix}CO\\C_6H_3\end{matrix}\right)\\\left(\begin{matrix}CO\\CH_3\end{matrix}\right)\end{matrix}\right\} + H_2O = \left.\begin{matrix}\left(\begin{matrix}CO\\\left.\begin{matrix}C_6H_4\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right)\\\left(\begin{matrix}CO\\CH_3\end{matrix}\right)\end{matrix}\right\};$$

Cumarin — Cumarsäure

$$C_2H_4 + H_2O = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O.$$

Aethylen — Alkohol

So formulirt wäre die Cumarsäure ein Phenol und nicht eine wahre Säure, und wenn wir das Radical Salicyl eben so wohl als ein Phenol- wie als ein Säureradical betrachten :

$$\left(\begin{matrix}CO \\ \left.\begin{matrix}C_6H_4 \\ H\end{matrix}\right\} O\end{matrix}\right),$$

Salicyl

so wird auch die Cumarsäure ein gemischtes Säureradical, Acetyl-Salicyl.

Die zweite Reaction, welche hier zu betrachten ist, ist die Umwandlung der Cumarsäure zu Essigsäure und Salicylsäure. Diese Umwandlung ist leicht zu verstehen, sofern bei ihr nur einfach die beiden Radicale zu Hydraten werden.

$$\left.\begin{matrix}\left(\begin{matrix}CO \\ \left.\begin{matrix}C_6H_4 \\ H\end{matrix}\right\} O\end{matrix}\right) \\ \left(\begin{matrix}CO \\ CH_3\end{matrix}\right)\end{matrix}\right\} + 2\,H_2O = \left(\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H \\ CO\end{matrix}\right\} O \\ CH_3\end{matrix}\right) + \left(\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H \\ CO\end{matrix}\right\} O \\ \left.\begin{matrix}C_6H_4 \\ H\end{matrix}\right\} O\end{matrix}\right) + H_2.$$

Cumarsäure (Acetyl-Salicyl) — Essigsäure — Salicylsäure

Um die Bildung der Homologe des Cumarins auszudrücken, ist es offenbar nur nöthig, an die Stelle des Acetyls andere Säureradicale zu schreiben.

Für das Cumarin und seine Homologe existiren wahrscheinlich verschiedene Isomere, welche der Zahl nach den mit Salicylsäure isomeren Säuren entsprechen, und wenn die Cumarine nur Säureradicale sind, so ist die mögliche Zahl solcher Substanzen, welche existiren können, ungemein grofs.

Im Folgenden gebe ich eine Zusammenstellung der Körper, welche in dieser Abhandlung beschrieben sind, formulirt gemäfs den eben dargelegten theoretischen Ansichten; und ich füge die Cumarsäure und die ihr wahrscheinlich homologen Substanzen, welche noch nicht analysirt sind, hinzu :

Essigsäure-Cumarin (Cumarin)	$C_9H_6O_2$	$\left.\begin{matrix}C_7H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}$	Acetyl-Diptyl.
Propionsäure-Cumarin, fehlt noch.			
Buttersäure-Cumarin	$C_{11}H_{10}O_2$	$\left.\begin{matrix}C_7H_3O\\C_4H_7O\end{matrix}\right\}$	Butyryl-Diptyl.
Valeriansäure-Cumarin	$C_{12}H_{12}O_2$	$\left.\begin{matrix}C_7H_3O\\C_5H_9O\end{matrix}\right\}$	Valeryl-Diptyl.
Essigsäure-Cumarsäure (Cumarsäure)	$C_9H_8O_3$	$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_7H_4(HO)O\end{matrix}\right\}$	Acetyl-Salicyl.
Propionsäure-Cumarsäure, fehlt noch.			
Buttersäure-Cumarsäure	$C_{11}H_{12}O_3$	$\left.\begin{matrix}C_4H_7O\\C_7H_4(HO)O\end{matrix}\right\}$	Butyryl-Salicyl
Valeriansäure-Cumarsäure	$C_{12}H_{14}O_3$	$\left.\begin{matrix}C_5H_9O\\C_7H_4(HO)O\end{matrix}\right\}$	Valeryl-Salicyl.

Ich bin jetzt damit beschäftigt, einige neue Derivate des Cumarins und seiner Homologe zu untersuchen, um eine bessere Einsicht in die Natur derselben zu erhalten.

Beitrag zur Chemie der Chinabasen;

von *O. Hesse.*

Das Chinidin bildet bekanntlich mit Schwefelsäure aufser dem Mono- und Disulfat noch ein Salz von der Zusammensetzung $\Theta_{20}H_{24}N_2\Theta$, $2\,SH_2\Theta_4 + 2\,H_2\Theta$. Ein Salz von ähnlicher Constitution wird nun erhalten, wenn man das neutrale Chinidintartrat mit der etwa zehnfachen Menge Wasser übergiefst, das Gemisch zum Kochen bringt und so lange Weinsäure hinzusetzt, bis sich fast Alles gelöst hat. Nach Beseitigung des Ungelösten läfst man erkalten, wobei sich das neue Salz in schönen langen weifsen Prismen abscheidet.

Diese Krystalle bestehen aus $\Theta_{20}H_{24}N_2\Theta$, $2\,\Theta_4H_6\Theta_6 + 3\,H_2\Theta$, denn es gaben :

0,78 Grm. der lufttrockenen Substanz bei 120° C. 0,0635 Wasser, ferner 0,3585 Chinidin.

	Theorie	Versuch
Chinidin	46,52	45,96
3 H_2O	8,15	8,14

Kaltes Wasser zersetzt allmälig diese Verbindung, wobei sich ein weifses Pulver abscheidet. Kochendes Wasser bewirkt sogleich diese Veränderung; nur werden dann, während die gröfseren Prismen verschwinden, kleine Prismen erhalten, welche das neutrale Tartrat $2 C_{20}H_{24}N_2O, C_4H_6O_6 + 2 H_2O$ sind. Da andererseits ein Theil des Chinidins in Lösung übergeht, so verläuft die Zersetzung in der Weise, dafs ein Theil des Salzes in das Monotartrat und Weinsäure zerlegt wird, welch letztere den Rest des Salzes vor Zersetzung schützt.

Zugleich folgt aus diesem eigenthümlichen Verhalten, dafs ein zweifach-saures Chinidintartrat nicht darzustellen ist und dafs jenes Salz, welches Leers dafür ausgiebt, nur das neutrale Chinidintartrat sein konnte.

Diese neue Verbindung verliert bei 120° das Krystallwasser vollständig und schmilzt bei etwa 170° zu einer gelblichen Flüssigkeit, die sich aber bald unter Blasenwerfen dunkler färbt, wobei die Base in ihre amorphe Modification übergeht. Das amorphe Chinidin wird nach der Behandlung der sauren Lösung mit Thierkohle vollkommen farblos erhalten, löst sich leicht in Alkohol und Aether und hinterbleibt beim Verdunsten der ätherischen Lösung als ein farbloser Firnifs, der mit Salzsäure übergossen Kohlensäure entwickelt. Da überdiefs das amorphe Chinidin das Ammoniak aus seinen Salzen austreibt, so ist dasselbe eine viel stärkere Base als die ursprüngliche Substanz und gleicht somit dem amorphen Cinchonin, mit welchem es vielleicht identisch ist. Seine neutrale Salzlösung wird durch verdünnte Seignettesalzlösung nicht gefällt.

Die Weinsäure hindert eben so wenig die Fällung des Chinidins durch Ammoniak, wie die der übrigen drei Chinabasen. Letztere bilden mit Weinsäure keine vierfach-sauren Salze; wenigstens wurden keine solche erhalten, da sich bei Cinchonin und Conchinin die zweifach-sauren Tartrate von bekannter Zusammensetzung und bekannten Eigenschaften abschieden, selbst wenn ein grofser Ueberschufs an Weinsäure genommen wurde, und bei Chinin nur eine syrupöse Flüssigkeit resultirte, aus welcher keine Krystalle erhalten werden konnten.

Ueber die isomeren Formen der Valeriansäure;

von *A. Pedler* *).

Frankland und Duppa haben am Schlusse ihrer synthetischen Untersuchungen über Aether **) angegeben, dafs gewöhnliche Valeriansäure die Polarisationsebene des Lichtes nach Rechts dreht, während Wurtz vorher angegeben hatte, dafs gewöhnliche Valeriansäure auf das polarisirte Licht nicht einwirkt. Frankland und Duppa sprachen die Vermuthung aus, dafs der optisch-active Amylalkohol bei der Oxydation eine active Valeriansäure, der optisch-inactive Amylalkohol eine inactive Valeriansäure geben möge, und dafs der Amylalkohol, aus welchem Wurtz' Valeriansäure dargestellt war, inactiver gewesen sei.

Um die Richtigkeit dieser Vermuthung zu prüfen, wurden die zwei Amylalkohole zuerst nach Pasteur's Ver-

*) Journal of the Chemical Society, new series, VI, 74

**) Diese Annalen CXLV, 92.

fahren von einander geschieden und jeder für sich mittelst eines Gemisches von zweifach-chromsaurem Kalium und Schwefelsäure in gewöhnlicher Weise oxydirt. Gleiche Theile concentrirter Schwefelsäure und Amylalkohol wurden, unter sehr allmäligem Zusetzen des letzteren, mit einander gemischt; das Gemische wurde nach 24 stündigem Stehen mit kohlensaurem Baryum neutralisirt, um amylätherschwefelsaures Baryum zu erhalten. Das aus dem activen Amylalkohol sich bildende Salz ist nach Pasteur's Angabe etwa $2^1/_2$ mal löslicher als das aus dem inactiven Amylalkohol entstehende; das Gemenge beider Salze wurde demgemäfs durch fractionirte Krystallisationen geschieden und letztere so oft wiederholt, bis die beiden Salze rein erhalten waren. — Man mufs die Lösungen mittelst Baryumhydrats alkalisch erhalten, weil sonst die amylätherschwefelsauren Salze beim Erhitzen zersetzt werden. Das Verfahren der Scheidung ist zeitraubend und langweilig, da das Umkrystallisiren oft wiederholt werden mufs, bis die beiden Salze vollständig von einander getrennt sind. — Die beiden Amylalkohole wurden dann durch Zersetzung der amylätherschwefelsauren Baryumsalze mittelst kohlensauren Natriums und nachheriges Zersetzen der Natriumsalze durch Kochen mit überschüssiger Schwefelsäure dargestellt. Die so erhaltenen Amylalkohole wurden durch Entwässern und Rectificiren gereinigt, und zeigten nun folgende Eigenschaften.

Der aus dem weniger löslichen amylätherschwefelsauren Baryum erhaltene Amylalkohol siedete bei 129° C.; er besafs einen durchdringenden und erstickenden, zum Husten reizenden Geruch und einen brennenden Geschmack. Bei der Untersuchung mit dem Polariscop unter Anwendung einer gelben Natriumflamme zeigte er sich vollkommen ohne Einwirkung auf das polarisirte Licht.

Der aus dem löslicheren amylätherschwefelsauren Baryum erhaltene Amylalkohol siedete bei 128° C. und besafs einen dem des optisch-inactiven Alkohols ähnlichen aber mehr obstartigen Geruch, welcher indessen eben so reizend war, und einen brennenden Geschmack. Es ergab sich, dafs er, in einer 50 Centimeter dicken Schichte, einen polarisirten gelben Lichtstrahl um 17° nach Links drehte.

Zur Umwandlung dieser Alkohole in Valeriansäure wurde ein heifses oxydirendes Gemische angewendet, dargestellt durch Auflösen von 2 Th. zweifach-chromsaurem Kalium in mäfsig heifsem Wasser und nachherigen Zusatz von 3 Th. concentrirter Schwefelsäure. Der Alkohol wurde mittelst einer Trichterröhre langsam zufliefsen gelassen, und der das Gemische enthaltende Kolben war mit einer Kühlröhre verbunden.

Der inactive Amylalkohol wurde bei der Oxydation zu Valeriansäure und valeriansaurem Amyl umgewandelt; letzteres wurde mittelst Natriumhydrat zersetzt und der resultirende Amylalkohol wiederum oxydirt. Bei dem Zusatz des Alkohols zu dem heifsen oxydirenden Gemische trat kein Aufbrausen ein.

Wird der active Amylalkohol dem fast siedenden oxydirenden Gemische zugesetzt, so findet starkes Aufbrausen in Folge von Kohlensäureentwickelung statt. Als man das oxydirende Gemische erkalten liefs und dann mehr von dem Alkohol hinzusetzte, so war kaum ein Aufbrausen bemerklich. Das Ganze wurde einige Stunden lang stehen gelassen und dann der Destillation unterworfen; das Destillat enthielt Valeriansäure und valeriansaures Amyl, welches letztere wiederum zersetzt und wie vorher oxydirt wurde.

Die beiden Valeriansäuren wurden von dem zugleich überdestillirten Wasser durch Neutralisiren mit reinem kohlensaurem Natrium, Eindampfen zur Trockne und Zersetzen mit-

telst Schwefelsäure befreit. Entwässert und destillirt zeigten sie folgende Eigenschaften.

Die aus dem inactiven Amylalkohol erhaltene Säure siedete bei 175° C. und besafs den characteristischen andauernden Geruch und den Geschmack der gewöhnlichen Valeriansäure. Mittelst des Polariscopes untersucht ergab sie nicht die geringste Einwirkung auf polarisirtes Licht. Es ist höchst wahrscheinlich, dafs diese Säure mit Frankland's und Duppa's Isopropylessigsäure $\left\{\begin{matrix} CPr\beta H_2 \\ COH\,o \end{matrix}\right.$ oder $\left\{\begin{matrix} C(CMe_2H)H_2 \\ COH\,o \end{matrix}\right.$ identisch ist, welche diese Chemiker in der oben erwähnten Abhandlung beschrieben haben. Die Siedepunkte der inactiven Valeriansäure und der Isopropylessigsäure sind identisch.

Die Säure aus dem mit Rotationsvermögen begabten Amylalkohol siedete bei etwa 170° C. und besafs denselben unangenehmen Geruch und Geschmack wie die inactive Säure. Mittelst des Polariscopes untersucht ergab sie in einer 50 Centimeter dicken Schichte eine Drehung der Polarisationsebene um 43° nach Rechts.

Die erwähnten Bestimmungen mit dem Polariscop wurden durch Prof. Frankland ausgeführt, welchem ich dafür meinen besten Dank sage.

Um die Producte der stufenweisen Oxydation der beiden Amylalkohole festzustellen, wurden einige Versuche mit denselben in der Art ausgeführt, dafs sie mit dem gewöhnlichen chromsäurehaltigen oxydirenden Gemische in geschlossenen Röhren bei 100° C. digerirt wurden. Der optisch-active Alkohol entwickelte hierbei reichlich Kohlensäure und lieferte viel Essigsäure; während der inactive Alkohol bei gleicher Behandlung nur eine Spur Kohlensäure gab und kaum etwas Anderes als Valeriansäure zu liefern schien.

Die hier beschriebenen Versuche zeigen also an, entweder dafs die inactive Valeriansäure von Wurtz, wie diefs Frankland und Duppa vermuthet haben, aus inactivem Amylalkohol dargestellt war, oder dafs die aus einem Gemische von activem und inactivem Alkohol bereitete Säure hinlänglich lange mit dem heifsen oxydirenden Gemische in Berührung geblieben war, um die ganze Menge der weniger beständigen activen Säure zerstören zu lassen.

Ich hoffe später eine detaillirtere Beschreibung der Oxydationsproducte der beiden Alkohole so wie auch eine Vergleichung der Eigenschaften der Salze der beiden Säuren geben zu können.

Synthese des Guajacols;

von *E. v. Gorup-Besanez.*

Bei der Behandlung mit Jod und Phosphor liefert die vorzugsweise aus *Guajacol* bestehende Sorte des rheinischen Buchenholztheerkreosots, wie ich gezeigt (Sitzungsber. d. Münchn. Acad., Sitzung vom 12. Januar 1867, und diese Annalen CXLIII, 166), *Jodmethyl* und *Brenzcatechin*. Die von Kekulé in seinem Lehrbuche der organischen Chemie ausgesprochene Vermuthung, das Guajacol sei als der *saure Methyläther des Brenzcatechins* $C_6H_4\left\{\begin{matrix} OH \\ OCH_3 \end{matrix}\right.$ aufzufassen, steht mit diesem Befunde in völliger Uebereinstimmung, und war auch von mir in meiner Abhandlung (S. 170) bereits angedeutet. War diese Auffassung der Constitution des Guajacols richtig, so durfte man erwarten, dafs es gelingen werde, durch Einführung von Methyl in das Molecul des Brenz-

catechins Guajacol synthetisch zu erhalten. Wie ich vor Kurzem gefunden habe, gelingt diese Synthese in der That sehr leicht.

Wenn man gleiche Molecule Brenzcatechin, Kalihydrat und methylschwefelsaures Kali innig gemischt im zugeschmolzenen Rohre 8 bis 10 Stunden lang auf 170 bis 180° erhitzt, so verwandelt sich der Röhreninhalt in eine braune, ölige, mit harten weifsen Krystallen durchsetzte Masse. Beim Oeffnen des Rohres macht sich nur schwacher Gasdruck bemerklich, dagegen aber unverkennbar der mild aromatische, an den des *Balsamum peruvianum* erinnernde Geruch des Guajacols. Behandelt man den Röhreninhalt mit Wasser, so fällt ein braunes Oel zu Boden, dem der aromatische Geruch entstammt, während sich die weifsen Krystalle, die nichts anderes sind wie neutrales schwefelsaures Kali, bei fortgesetzter Einwirkung des Wassers allmälig auflösen. Das Oel zur Trennung von etwas unzersetztem Brenzcatechin wiederholt mit Wasser erwärmt, von diesem getrennt, und im Wasserstoffgasstrome getrocknet, begann bei 199° zu sieden und destillirte farblos über. Es besafs den reinen Geruch des Guajacols, schmeckte brennend, gab in Weingeist gelöst mit Eisenchlorid die für das Guajacol characteristische smaragdgrüne Färbung und erstarrte, in ätherischer Lösung mit einer concentrirten alkoholischen Kalilösung vermischt, zu einem Krystallbrei, genau so wie Guajacol.

Leider war die Menge des erhaltenen Oels (ich hatte nur 8 Grm. Brenzcatechin zu verwenden) zu einer genauen Siedepunktsbestimmung und Rectification, so wie zu einer Analyse zu geringfügig. Allein eine Kaliumbestimmung des auf oben erwähnte Weise dargestellten Kaliumsalzes läfst nicht bezweifeln, dafs das erhaltene Oel wirklich Guajacol war.

2,086 Grm. des durch Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigten Salzes gaben 0,0596 schwefelsaures Kali = 0,0268 Kalium.

Diefs entspricht 12,84 pC. Kalium, während die Berechnung für das nach obiger Methode sich stets bildende *saure Guajacol-Kalium*

$$\begin{matrix} C_7H_7KO_2 \\ C_7H_8O_2 \end{matrix} + H_2O$$

12,88 pC. verlangt.

Die Synthese erfolgt sehr wahrscheinlich glatt nach der Formelgleichung :

$$C_6H_6O_2 + KHO + CH_3KSO_4 = K_2SO_4 + C_7H_8O_2 + H_2O.$$

Vor Kurzem hat Herr Dr. Biechele in meinem Laboratorium gefunden, dafs das rheinische Buchenholztheerkreosot einer späteren Sendung nicht mit jenem der ersten Sendung, welches zu meinen neueren Versuchen gedient hatte, sondern mit dem von Hugo Müller untersuchten englischen und dem von *mir* und Hlasiwetz vor Jahren untersuchten mährischen Kreosot übereinstimmt. Es besteht nämlich nicht wie jenes der ersten Sendung hauptsächlich aus Guajacol mit wenig Kreosol, sondern das Mengenverhältnifs ist hier das umgekehrte; es enthält viel Kreosol und wenig Guajacol. Dadurch hat die von mir bereits ausgesprochene Vermuthung, dafs auch der rheinische Buchenholztheer bald Kreosol, bald Guajacol in vorwiegender Menge enthalten werde, rascher als zu erwarten war, Bestätigung erfahren.

Erlangen, 14. Juni 1868.

Notiz über die Einwirkung von Zinnchlorid auf Amylalkohol;

von *A. Bauer* und *E. Klein* *).

Von der Reaction des Zinnchlorids auf Amylalkohol wissen wir nur durch Gerhardt, dafs sich der Amylalkohol

*) Aus den Sitzungsberichten der kaiserl. Acad. der Wissenschaften, II. Abth., Februar 1868 mitgetheilt.

durch Zinnchlorid roth färbt und Krystalle liefert, welche durch Wasser und auch an feuchter Luft zersetzt werden. Läfst man nach Versuchen, die wir über diesen Gegenstand angestellt haben, wasserfreies Zinnchlorid vorsichtig unter Vermeidung von Luftzutritt zu reinem Amylalkohol treten, welcher durch eine Frostmischung auf 10 bis 17° C. unter Null abgekühlt ist, so erhält man eine nahezu farblose Krystallmasse, welche sich an der Luft leicht zersetzt und beim Erwärmen eine röthliche Farbe annimmt. Die Analyse dieser Krystalle zeigte, dafs sie aus einem Molecul Zinnchlorid und zwei Moleculen Amylalkohol bestehe, also nach der Formel $SnCl_4 + 2(C_5H_{12}O)$ zusammengesetzt sind.

Das Zinnchlorid-Amylalkoholat stellt farblose tafelförmige Krystalle dar, welche an der Luft rasch zerfliefsen und durch Wasser augenblicklich in Zinnchlorür, Salzsäure und Amylalkohol zersetzt werden. Dieselben lösen sich in Benzin, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, und können aus diesen Lösungen auch über Schwefelsäure unter dem Recipienten der Luftpumpe nicht ohne theilweise Zersetzung zu erleiden umkrystallisirt werden.

Werden die Krystalle dieses Zinnchlorid-Amylalkoholates in einer zugeschmolzenen Röhre längere Zeit auf 100° C. erhitzt und hierauf der Röhreninhalt der Destillation unterworfen, so erhält man neben einer gelblichen Flüssigkeit weifse federartige Krystalle, welche sich theils aus der Flüssigkeit ausscheiden, theils im Destillationsrohre absetzen und die Zusammensetzung des von Casselmann beschriebenen Zinnchlorids von der Formel $SnCl_4 + 3H_2O$ haben.

Die Flüssigkeit wurde nach dem Waschen mit einer verdünnten Kalilösung der fractionirten Destillation unterworfen. Dieselbe begann bei 40° C. zu sieden, der Siedepunkt stieg rasch auf 170° C. und dann langsam bis gegen 400° C. Die über 170° C. siedende Partie des Destillats

enthielt neben 78,8 pC. Kohlenstoff und 15,8 pC. Wasserstoff 4,9 pC. Chlor, und bestand wohl aus mit etwas Chloramylen verunreinigten Polyamylenen. Der flüchtigste Theil des Destillats enthielt ziemlich reines Amylen, und der von 100 bis 170° C. übergehende Antheil schied, mit alkoholischer Kalilösung behandelt, reichliche Mengen von Chlorkalium ab und dürfte wohl hauptsächlich aus Amylenchlorid $C_5H_{10}Cl_2$ bestehen.

Eine genaue Trennung der einzelnen in dem Destillate enthaltenen Verbindungen ist indefs, wegen der grofsen Zahl von verschiedenen chemischen Verbindungen, welche gebildet wurden, nicht gelungen. In der That entstehen bei dieser Reaction neben Amylen und Amylenchlorid auch gechlortes Amylen, dann die polymeren Modificationen des Amylens und wohl auch kleine Mengen von gechlorten Derivaten dieser. Der bei der Zersetzung des Zinnchlorid-Amylalkohols vor sich gehende Hauptprocefs dürfte somit durch folgende Gleichung ausgedrückt werden :

$$2\,[SnCl_4 + 2\,(C_5H_{12}O)] = SnCl_4\,.\,3\,H_2O + SnCl_2\,.\,H_2O + 3\,(C_5H_{10} + C_5H_{10}Cl_2$$

Das durch Waschen mit Wasser und verdünnter Kalilösung gereinigte Destillat enthielt daher hauptsächlich auf ein Molecul Amylenchlorid drei Molecule Amylen, letzteres jedoch in polymeren Modificationen. Dieses Gemisch enthält nach der Rechnung 20 pC. Chlor und die Menge des im Destillate gefundenen Chlors betrug 18 pC., was noch zur Bestätigung der obigen Gleichung angeführt werden mag. Uebrigens wurde, um den Procefs etwas näher kennen zu lernen, auch die Einwirkung von Zinnchlorid auf Amylen studirt. Die beiden Körper wirken unter Erwärmen und Abscheidung eines weifsen krystallinischen Körpers auf einander ein. Erhitzt man das Flüssigkeitsgemisch, welches einen Ueberschufs von Amylen enthält, in einer zugeschmolzenen Röhre durch einige Zeit auf 100° C. und unterwirft

man hierauf dasselbe der Destillation, so findet man bei der nachherigen Untersuchung das Zinnchlorid im Rückstande sowohl als im Destillate theilweise zu Zinnchlorür reducirt, während das Amylen theils in gechlortes Amylen, theils in Amylenchlorid übergegangen ist. Der gröfste Theil des überschüssig zugesetzten Amylens wird in die polymeren Modificationen verwandelt, so dafs das mit Wasser gewaschene Destillat allerdings bei 40° C. zu sieden beginnt, der Siedepunkt aber bald höher und schliefslich langsam bis über 400° C. steigt.

Das Zinnchlorid ist also, eben so wie das Chlorzink und wie die Schwefelsäure, im Stande, das Amylen beim Erhitzen in seine polymeren Modificationen zu verwandeln.

Zur Geschichte des Benylens;

von *A. Bauer* und *E. Verson**).

Reboul und Truchot **) haben kürzlich die Meinung ausgesprochen, dafs neben der Acetylenreihe $\mathrm{C_nH_{2n-2}}$, welche mit dem Acetylen beginnt, eine parallele Reihe isomerer Kohlenwasserstoffe existirt, deren Constitution durch die Formel $\left.\begin{matrix}\mathrm{C_nH_{2n-1}}\\ \mathrm{C_nH_{2n-1}}\end{matrix}\right\}$ ausgedrückt ist, welche andeuten soll, dafs sie durch das Zusammentreten zweier identischer Kohlenwasserstoffradicale gebildet sind. Es ist einleuchtend, dafs, wenn diese Ansicht richtig ist, nur jenen Gliedern der Acetylenreihe eine isomere Verbindung der neuen Reihe entsprechen kann, in welchen *n* eine gerade Zahl ist.

---

*) Aus dem LVII. Bd. d. Sitzungsber. d. k. Acad. d. Wissenschaften zu Wien, II. Abth., Februarheft, Jahrg. 1868 mitgetheilt.

**) Compt. rend. LXV, 73; diese Annalen CXLIV, 246.

Im Verlaufe ihrer Untersuchung kommen Reboul und Truchot noch zu dem Schlusse, dafs das von einem von uns *) seinerzeit entdeckte Rutylen $C_{10}H_{18}$ nicht ein Homologes des Hexoylens und Acetylens, sondern des von Wurtz entdeckten Diallyls $\left.\begin{matrix}C_3H_5\\C_3H_5\end{matrix}\right\}$ sei, also in die neue, dem Acetylen parallele Reihe von Kohlenwasserstoffen gehöre.

Eine wesentliche Unterstützung findet diese Ansicht darin, dafs es den genannten Chemikern gelang, aus dem im amerikanischen Erdöl vorkommenden Decylwasserstoff einen Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{10}H_{18}$ darzustellen, welcher Decenylen genannt wurde und welcher von den genannten Chemikern für das wahre Homologe des Hexoylens gehalten wird.

Bauer †) hat schon vor längerer Zeit bei den Versuchen zur Bereitung des Triamylenglycols einen Kohlenwasserstoff erhalten, welcher der Formel $C_{15}H_{28}$ entsprach, und von ihm als ein dem Acetylen homologer Kohlenwasserstoff und mit dem Namen *Benylen* bezeichnet wurde. Wenn aber die Ansicht von Reboul und Truchot die richtige ist, so müfste dieses aus Triamylen dargestellte Benylen jedenfalls in eine andere Reihe von Kohlenwasserstoffen gehören, als das aus Diamylen dargestellte Rutylen, was gewifs sehr unwahrscheinlich ist, wenn man bedenkt, in welch nahen Beziehungen das Triamylen zum Diamylen steht.

Es schien deshalb angezeigt, die Darstellung des Benylens zu wiederholen, um diesen Kohlenwasserstoff näher zu studiren, bei der Darstellung aber genau *denselben Weg* einzuschlagen, welcher seinerzeit *bei der Bereitung des Rutylens eingehalten wurde.*

Der Lösung dieser Aufgabe waren zunächst die in folgenden Zeilen beschriebenen Versuche gewidmet.

---

*) Sitzungsber. d. kaiserl. Acad. Bd. LI, Sitzung vom 18. Mai 1865; diese Annalen CXXXV, 344.

†) Diese Annalen CXXXVII, 249.

Reines Triamylen wurde in Aether gelöst und die Lösung durch eine Kältemischung auf 17° unter Null abgekühlt; hierauf tropfenweise die für das Triamylenbromid berechnete Menge von Brom zugegeben, und die ganze Masse nach einiger Zeit mit einer entsprechenden Menge von alkoholischer Kalilösung geschüttelt, wobei sich viel Bromkalium abschied.

Nun wurde die ganze mit Kalilösung übersättigte Flüssigkeit nach Verjagung des Aethers längere Zeit auf 100° C. erwärmt, dann destillirt und das Destillat mit Wasser zersetzt. Die abgeschiedene ölige Schicht enthielt noch einige Procente von Brom und Sauerstoff, welch letzterer wohl von einem gemischten Aether $C_{15}H_{29} . C_2H_5O$ herrührte. Der flüchtigere Theil dieser öligen Schicht wurde nun durch längere Zeit in einer zugeschmolzenen Glasröhre mit alkoholischer Kalilösung und schliefslich zu wiederholten Malen mit Natrium erwärmt, dann mit Wasser gewaschen und der fractionirten Destillation unterworfen.

Zur Analyse wurde die von verschiedenen Bereitungen herrührende, bei 223 bis 228° C. siedende Partie der Flüssigkeit genommen und folgende Resultate erzielt :

I. 0,2948 Grm. Substanz gaben 0,3622 Wasser u. 0,9274 Kohlensäure.

II. 0,2130 Grm. Substanz gaben 0,2585 Wasser u. 0,6706 Kohlensäure.

100 Theile enthalten demnach :

	Gefunden		Berechnet	
	I.	II.		
Kohlenstoff	85,79	86,61	C_{15}	86,54
Wasserstoff	13,65	13,47	H_{28}	13,46
	99,44	100,08		100,00.

Diese Resultate stimmen also sehr nahe mit der für das sogenannte Benylen berechneten Formel überein, und es ist dieser Kohlenwasserstoff nach folgender Gleichung :

$$C_{15}H_{30}Br_2 + 2 KOH = 2 KBr + C_{15}H_{28} + 2 H_2O$$

aus dem Triamylenbromid entstanden, somit auf dieselbe Weise us Triamylen gebildet worden, wie das Rutylen aus Diamylen.

Das Benylen hat bei 0° eine Dichte von 0,9114. Es verbindet sich mit Brom eben so energisch wie das Rutylen und wie die Kohlenwasserstoffe der Amylenreihe selbst, und bildet ein Bromid von der Formel : $C_{15}H_{28}Br_2$.

Läfst man auf dieses eine alkoholische Kalilösung einwirken, so wird es sehr schnell unter Abscheidung von Bromkalium zersetzt, und verfährt man weiter genau so wie bei der Bereitung von Benylen aus Triamylen (siehe oben) angegeben wurde, so erhält man einen bei 220° C. siedenden Kohlenwasserstoff, der der Analyse unterworfen folgende Resultate gab :

0,3554 Grm. Substanz gaben 0,413 Wasser u. 1,1303 Kohlensäure.

100 Theile enthalten demnach :

	Gefunden		Berechnet
Kohlenstoff	86,74	C_{15}	12,63
Wasserstoff	12,91	H_{26}	87,37
	99,65		100,00.

Dieser Kohlenwasserstoff ist demnach nach der Formel $C_{15}H_{26}$ zusammengesetzt. Derselbe besitzt einen schwachen eigenthümlichen Geruch, ist leichter als Wasser und löslich in Alkohol und Aether.

Aus den angeführten Versuchen geht hervor, dafs das Benylen aus Triamylen auf dieselbe Weise entsteht, wie das Rutylen aus Diamylen, und es ist gewifs wenig wahrscheinlich, dafs die beiden Kohlenwasserstoffe Benylen und Rutylen in zwei verschiedene homologe Reihen zu stellen sind, zumal ihr Verhalten gegen Brom ein ganz ähnliches ist, was allerdings nur beweist, dafs beide zweiatomige Kohlenwasserstoffe sind.

Betrachtet man mit Reboul und Truchot das Rutylen als einen dem Diallyl homologen Kohlenwasserstoff, so kann man allerdings nicht das Benylen als denjenigen Körper betrachten, welcher zum Triamylen in derselben Beziehung steht wie das Rutylen zum Diamylen. Nimmt man diese Anschauungsweise über die Constitution der genannten Kohlenwasser-

stoffe an, so dürfte es zweckmäfsig erscheinen, die Zusammensetzung des Benylens durch die Formel $\left.\begin{matrix}Ꞓ_5H_9\\ Ꞓ_5H_{10}\\ Ꞓ_5H_9\end{matrix}\right\}$ auszudrücken.

Diese Formel sagt, dafs im Benylen zweimal der Rest $Ꞓ_5H$ vorhanden ist und durch $Ꞓ_5H_{10}$, das zweiatomige Amylen, zusammengehalten wird. Das Benylen stellt demnach eine Verbindung des Amylens mit Rutylen dar.

Es ergeben sich demnach unter diesen Körpern die durch folgende Zusammenstellung veranschaulichten Beziehungen :

$$\underset{\text{Diamylen}}{\left.\begin{matrix}Ꞓ_5H_{10}\\ Ꞓ_5H_{10}\end{matrix}\right\}} \qquad \underset{\text{Rutylen}}{\left.\begin{matrix}Ꞓ_5H_9\\ Ꞓ_5H_9\end{matrix}\right\}} \qquad \underset{\text{Triamylen}}{\left.\begin{matrix}Ꞓ_5H_{10}\\ Ꞓ_5H_{10}\\ Ꞓ_5H_{10}\end{matrix}\right\}} \qquad \underset{\text{Benylen.}}{\left.\begin{matrix}Ꞓ_5H_9\\ Ꞓ_5H_9\end{matrix}\right\}Ꞓ_5H_{10}}$$

Ueber die Bildung von Acetylen bei der Oxydation organischer Substanzen durch Electrolyse;

von *M. Berthelot* *).

Bei der Electrolyse einer alkalischen Lösung von aconitsaurem Kali bildet sich eine gewisse Menge Acetylen; ich habe das Auftreten desselben Gases bei der Electrolyse des benzoësauren Kali's beobachtet. Das Acetylen entwickelt sich am positiven Pole, gemischt mit viel Kohlenoxyd und Sauerstoff. Nachher hat Bourgoin in meinem Laboratorium gefunden, dafs bei der Electrolyse des bernsteinsauren Kali's zugleich mit dem als normales Product auftretenden Aethylen C_4H_4 auch Acetylen C_4H_2 entsteht, welches das nächste Derivat des ersteren bei unvollständiger Oxydation ist. Wahrscheinlich wird man auch die Bildung des Acetylens bei vielen anderen electrolytischen Oxydationen wiederfinden, wenn man diese angemessen gemäfsigt vor sich gehen läfst. Jedenfalls steht das fest, dafs unvollständige Oxydationen nicht nur dann, wenn sie bei hoher Temperatur vor sich gehen, Acetylen entstehen lassen können, sondern auch dann, wenn sie bei niedriger Temperatur und in einer Auflösung vor sich gehen.

*) Aus d. Bulletin de la société chimique, IX, 103.

Ausgegeben den 22. Juli 1868.

ANNALEN
DER
CHEMIE UND PHARMACIE.

CXLVII. Bandes drittes Heft.

Ueber Isomerieen der aromatischen Säuren.

II. Amidobenzoësäure aus Parachlorbenzoësäure und Chlorsalylsäure;

von *H. Hübner* und *R. Biedermann.*

Die nachstehend beschriebenen Versuche sind die Fortsetzung der schon vor längerer Zeit *) begonnenen Untersuchung über die Ableitung gewisser isomerer Verbindungen aus einer gemeinsamen Grundverbindung. Die Entstehung der verschiedenen gleich zusammengesetzten Verbindungen ist hier dadurch bedingt, dafs in dem *einen* Fall leicht verdrängbare Grundstoffatome einer Verbindung durch andere Bestandtheile einfach vertreten werden, in den *übrigen* Fällen aber vor dieser Vertretung eine oder mehrere Stellen in der Verbindung vorübergehend durch Ausfüllung mit Grundstoffen, die sich durch die einzuführenden Bestandtheile nicht verdrängen lassen, unzugänglich gemacht werden.

*) Zeitschr. f. Chemie 1865, 547 und 1867, 567 und diese Annalen CXLIII, 230.

I. *Amidobenzoësäure aus Parachlorbenzoësäure (Chlordracylsäure).*

Parachloramidobenzoësäure (Chloramidodracylsäure). — Die Ueberführung der Parachlornitrobenzoësäure zu Parachloramidobenzoësäure wurde mit Zinn und Salzsäure bewerkstelligt und zwar nach folgendem Verhältnifs :

$$C_6H_3Cl(NO_2)CO_2H + 6\,Sn + 6\,HCl = C_6H_3Cl(NH_2)CO_2H + 2\,H_2O + 6\,SnCl.$$

Zu dem in einem Kolben befindlichen Zinn und der trockenen Säure wurde starke Salzsäure gegossen und dabei wohl darauf geachtet, dafs die Einwirkung nicht zu stürmisch vor sich ging, um ein Ueberschäumen zu verhüten. Später, wenn die Wasserstoffentwickelung nachliefs, mufste erwärmt werden. Dann wurde aus der mit Wasser verdünnten Masse das Zinn mit kohlensaurem Natrium ausgefällt, abfiltrirt und der Niederschlag ausgewaschen.

Da es sich herausstellte, dafs die freie Parachloramidobenzoësäure in der Salzlösung nicht sehr unlöslich ist, so wurde ihr bei der Darstellung erhaltenes Natronsalz eingedampft, mit Essigsäure etwas sauer gemacht und mit essigsaurem Kupfer ihr in ganz kleinen Krystallen sich abscheidendes, lebhaft grünes Kupfersalz gefällt.

Das *Kupfersalz* $[C_7H_3Cl(NH_2)O_2]_2Cu$ ist in Wasser sehr schwer löslich.

1. 0,2250 Grm. gaben 0,3403 CO_2 = 0,09355 C und 0,0544 H_2O = 0,0061 H.
2. 0,2530 Grm. gaben 0,1735 AgCl = 0,04278 Cl.
3. 0,2402 Grm. gaben 0,0456 CuO = 0,03646 Cu.

	berechnet für $[C_7H_3Cl(NH_2)O_2]_2Cu$		gefunden		
			1.	2.	3.
C_{14}	168	41,54	41,57	—	—
H_{10}	10	2,48	2,69	—	—
Cl_2	71	17,55	—	16,91	—
N_2	28	6,92	—	—	—
O_4	64	15,82	—	—	—
Cu	63,4	15,67	—	—	15,18
	404,4	100,00.			

Um die freie Säure darzustellen, wurde das Kupfersalz in einem Becherglas mit Wasser angerührt, erwärmt und Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis alles Kupfer in Schwefelkupfer verwandelt war. Aus der davon abfiltrirten Lösung wurde durch Aufkochen der Schwefelwasserstoff verjagt und auf dem Wasserbade bis zur Krystallisation eingedampft. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren war die freie Parachloramidobenzoësäure hinreichend rein.

Die *Parachloramidobenzoësäure*, $C_6H_3Cl(NH_2)CO . OH$, bildet kurze farblose kleine Nadeln, die in heifsem Wasser ziemlich leicht, in kaltem Wasser schwer löslich sind. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 212°.

0,206 Grm. der Säure gaben 0,3635 CO_2 = 0,099135 C und 0,0625 H_2O = 0,006943 H.

berechnet für $C_6H_3Cl(NH_2)COOH$			gefunden
C_7	84	48,9	48,22
H_6	6	3,5	3,37
Cl	35,5	20,7	—
N	14	8,1	—
O_2	32	18,8	—
	171,5	100,0.	

Wird die Säure mit kohlensaurem Baryum gekocht, so entsteht das sehr lösliche *Baryumsalz* $[C_7H_3Cl(NH_2)O_2]_2Ba$, das leicht farblos in kleinen Krystallen erhalten wird. Das Baryumsalz mit essigsaurem Blei gekocht, liefert neben essigsaurem Baryum das *parachloramidobenzoësaure Blei* $[C_7H_3Cl(NH_2)O_2]_2Pb$. Dasselbe Salz entsteht leicht, wenn die mit Ammoniak abgestumpfte und vom überschüssigen Ammoniak durch Kochen befreite Säure mit essigsaurem oder kohlensaurem Blei behandelt wird. Es krystallisirt aus der heifsen Lösung in schönen glänzenden langen Nadeln ohne Wasser.

0,141 Grm. gaben 0,0775 SO_4Pb = 0,0529 Pb.

	berechnet		gefunden
$C_7H_5Cl(NH_2)O_2$	170,5	62,3	—
Pb	103,5	37,7	37,6
	274,0	100,0.	

Die Chloramidobenzoësäure, die Cunze und Hübner*) aus Nitrochlorbenzoësäure mittelst Schwefelammonium dargestellt haben, zeigte, wie zu erwarten war, ganz andere Eigenschaften, als diese ihr isomere Säure. Jene schmilzt bei 145 bis 148°.

Amidobenzoësäure $C_6H_4(NH_2)COOH$ *aus Parachlornitrobenzoësäure.* — Wird die Parachloramidobenzoësäure mit Wasser angerührt und anhaltend mit Natriumamalgam durchgeschüttelt, bis das Amalgam lebhaft Wasserstoff entwickelt, so entzieht man dieser Säure alles Chlor. Nachdem die Säure so drei Tage lang behandelt worden war, wurde die alkalische Lösung verdünnt und vom Quecksilber und Amalgam abfiltrirt. Das Filtrat wurde mit Essigsäure bis zu einem geringen Ueberschufs versetzt und dann essigsaures Kupfer hinzugegeben, worauf ein lebhaft grünes, sehr schwer lösliches Kupfersalz niederfiel. Diefs wurde auf einem Filter gesammelt und sorgfältig mit kaltem Wasser ausgewaschen. Nachdem man sich überzeugt hatte, dafs der Niederschlag kein Chlor mehr enthielt, wurde er zur Darstellung der freien Säure verarbeitet. Zu dem Zweck wurde wieder das Salz mit Wasser angerührt und unter Erwärmen mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Der Schwefelwasserstoff wurde durch Aufkochen ausgetrieben, die Lösung vom Schwefelkupfer abfiltrirt und die freie Säure im Wasserbade zur Krystallisation eingedampft. Durch zwei- bis dreimaliges Umkrystallisiren aus heifsem Wasser erhält man die Amidosäure rein, wie folgende Verbrennung zeigt :

*) Diese Annalen CXXXV, 106.

0,2082 Grm. gaben 0,4695 CO_2 = 0,128 C u. 0,1075 H_2O = 0,01194 H.

	berechnet für $C_7H_4(NH_2)OOH$		gefunden
C_7	84	61,31	61,51
H_7	7	5,11	5,7
N	14	10,22	—
O_2	32	23,36	
	137	100,00.	

Diese Amidosäure unterscheidet sich schon in ihrer Krystallgestalt sehr wesentlich von der isomeren Säure, die von Beilstein, Wilbrand und Fischer dargestellt ist*) und von ihnen als in rothgelblichen verschlungenen Fäden sich abscheidend beschrieben wird und bei 186 bis 187° schmilzt.

Die hier erhaltene Amidosäure bildet ganz wie die gewöhnliche Amidobenzoësäure kleine Nadeln, die zu dichten harten Warzen vereinigt sind. Sie zeigt auch denselben süfsen Geschmack und dieselben Löslichkeitsverhältnisse. Der Schmelzpunkt wurde bei zwei verschiedenen Krystallisationen bei 173 bis 175° gefunden.

Zur weiteren Bestätigung der vollständigen Gleichheit dieser Amidosäure mit der gewöhnlichen Amidobenzoësäure wurden folgende Salze untersucht.

Das *Baryumsalz* $[C_7H_4(NH_2)O_2]_2Ba + 4 H_2O$ entsteht, wenn man die wässerige Lösung der Amidosäure mit kohlensaurem Baryum so lange kocht, bis die Flüssigkeit nicht mehr sauer ist. Durch Eindampfen auf dem Wasserbad kann das sehr lösliche Salz nicht gut krystallisirt erhalten werden. Ein besserer Weg ist der, die wässerige eingeengte Lösung des Salzes mit einem ungefähr gleichen Volumen Aether zu versehen und dann so lange starken Alkohol hinzuzufügen, bis sich die Flüssigkeitsschichten mischen. Das Salz kry-

*) Diese Annalen CXXVII, 137 u. CXXVIII, 257

stallisirt dann bald in derben Nadelgruppen aus. Wird es noch einmal aus starkem Alkohol umkrystallisirt, in dem es sehr schwer löslich ist, so bildet es sehr lange, farblose, glänzende Nadeln.

0,4839 Grm. über Schwefelsäure getrocknetes Salz verloren bei 140⁰ 0,0727 H_2O, und 0,4112 Grm. gaben dann 0,2302 SO_4Ba = 0,13532 Ba.

	berechnet			gefunden
$[C_7H_4(NH_2)O_2]_2$	272	66,5	85,03	—
Ba	137	33,5		32,9
	409	100,0		
$4\,H_2O$	72		14,97	15,03
	481		100,00.	

Das *Kalksalz* wie alle Erdensalze der Amidosäure ist äufserst leicht löslich und ziemlich zersetzlich, deshalb schwer, besonders bei geringen Mengen, krystallisirt zu erhalten; daher konnten wir diefs Salz zu einer Wasserbestimmung nicht genügend gut krystallisirt erhalten.

Das *Kupfersalz* $[C_7H_4(NH_2)O_2]_2Cu$ ist, wie erwähnt, ein lebhaft grünes, sehr schwer lösliches Pulver ohne Krystallwasser. Zur Kupferbestimmung wurde eine Menge des Salzes aus einer alkoholischen Lösung des Baryumsalzes mit essigsaurem Kupfer dargestellt.

1. 0,3815 Grm. gaben 26 CC. N bei 9,5⁰ und 758 MM. Druck, d. h. 25,2 CC. N bei 0⁰ und 760 MM.
2. 0,5787 Grm. gaben 0,0485 CuO = 0,0387 Cu.

	berechnet für $[C_7H_4(NH_2)O_2]_2Cu$		gefunden
C_{14}	168	50,09	—
H_{12}	12	3,58	—
N_2	28	8,34	8,29
O_4	64	19,09	—
Cu	63,4	18,90	19,5
	335,4	100,00.	

Das *Bleisalz* $[C_7H_4(NH_2)O_2]_2Pb$ entsteht, wenn die Lösung des Baryum- oder Natriumsalzes mit essigsaurem Blei behandelt wird. Nachdem ein flockiger Niederschlag abfiltrirt worden war, schied sich ein schwer lösliches und aus kleinen gelblich gefärbten Nadeln bestehendes Salz ab. Die Nadeln vereinigten sich oft zu Krystallwarzen; bei langsamer Abscheidung aus starken Lösungen bilden sich auch glänzende grofse Blätter.

0,061 Grm. des über Schwefelsäure getrockneten Salzes gaben bei 150° kein Wasser ab, und 0,0385 Grm. $PbSO_4$ = 0,0263 Pb.

	berechnet		gefunden
$[C_7H_4(NH_2)O_2]_2$	272	56,8	—
Pb	207	43,2	43,12
	479	100,0	

Schwefelsaure Amidobenzoësäure $[C_7H_5(NH_2)O_2]_2SO_2(OH)_2 + H_2O$. — Diese Verbindung wurde theils aus dem Baryumsalz durch Erwärmen mit Schwefelsäure und Filtriren, theils durch Auflösen der reinen Amidosäure in warmer Schwefelsäure dargestellt. Beim Erkalten scheiden sich sehr schöne atlasglänzende Nadeln ab, die meist etwas röthlich gefärbt sind, durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser aber leicht rein zu erhalten sind. Sie sind in heifsem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 225°, für die wasserfreie Verbindung bei 230°.

0,6205 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Verbindung verloren bei 140° 0,0295 H_2O = 4,78 pC., die Formel verlangt 4,6 pC. H_2O. Eine Schwefelsäurebestimmung ergab : 0,591 Grm. lieferten 0,375 SO_4Ba = 8,712 pC. S, verlangt werden 8,6 pC. S.

II. *Amidobenzoësäure aus Chlorsalylsäure.*

Durch verschiedene Versuche fanden wir, dafs man die gröfste Ausbeute an Chlorsalylsäure dann erhält, wenn man möglichst *reine* farblose Salicylsäure mit Phosphorchlorid behandelt.

Chloramidosalylsäure, $C_7H_3Cl(NH_2)O.OH$. — Diese Verbindung erhält man genau so wie die Parachlornitrobenzoësäure. Die Chloramidosalylsäure ist so löslich, dafs auch nach starkem Eindampfen des abfiltrirten Natronsalzes die Säure nicht gleich auf Zusatz von Salzsäure ausfällt. Aufserdem hat sie die übele Eigenschaft, sich beim Eindampfen leicht zu bräunen. Zur Darstellung der reinen Säure oder ihrer Salze wurde das unreine chloramidosalysaure Natrium vorsichtig auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und mit starker Salzsäure übergossen. Das Chlornatrium blieb als Rückstand, von dem die salzsaure Lösung abgegossen und eingedampft werden konnte. Die im Kochsalz zurückgebliebene Säure wurde durch sehr starken Alkohol ausgezogen. Man erhielt eine bräunlichgelbe, lebhaft in's Grüne fluorescirende Lösung. Aus beiden Theilen war die nicht sehr grofse Menge Säure durch Umkrystallisiren nicht rein zu erhalten. Es wurde daher das *Kupfersalz* durch Fällen der wässerigen Lösung der Säure mit essigsaurem Kupfer dargestellt.

0,258 Grm. gaben 0,39175 CO_2 = 0,10683 C und 0,0615 H_2O = 0,0068 H, und 0,2085 Grm. gaben 0,0405 CuO = 0,0323 Cu.

	Berechnet für $[C_7H_3Cl(NH_2)O_2]_2Cu$		gefunden	
C_{14}	168	41,54	41,41	—
H_{10}	10	2,48	2,64	—
Cl_2	71	17,55	—	—
N_2	28	6,92	—	—
O_4	64	15,82	—	—
Cu	63,4	15,67	—	15,44
	404,4	100,00.		

Das Kupfersalz war nicht so leuchtend grün, wie das parachloramidobenzoësaure Kupfer, sondern etwas dunkler. doch hängt die Farbe wesentlich von der Gröfse der gebildeten Krystalle ab; je gröfser diese sind, desto dunkler

ist die Farbe. — Um die freie Säure zu erhalten wurde eine größsere Menge des Bleisalzes dargestellt und diefs mit Schwefelsäure möglichst genau zersetzt. Die gelöste Säure wurde vom schwefelsauren Blei abfiltrirt und zur Krystallisation eingedampft. Durch öfteres Umkrystallisiren aus heifsem Wasser erhielt man die Säure in ziemlich farblosen kleinen Nadeln, die zwischen Uhrgläser durch Papier verflüchtigt den Schmelzpunkt 212° zeigten, also denselben, den die Parachloramidobenzoësäure zeigt. Demnach scheinen diese Säuren gleich zu sein; da es uns aber vorläufig weniger auf die Untersuchung dieser Säuren ankam, so haben wir sie nicht genauer miteinander verglichen.

0,1775 Grm. der Säure gaben 0,322 CO_2 = 0,0878 C und 0,067 H_2O = 0,0074 H.

0,204 Grm. gaben 0,175 AgCl = 0,0433 Cl, d. h

	berechnet für $C_7H_4Cl(NH_2)O_2$		gefunden	
C_7	84	48,9	49,46	—
H_6	6	3,5	4,19	—
Cl	35,5	20,7	—	21,22
N	14	8,1	—	—
O_2	32	18,8	—	—
	171,5	100,0.		

Amidobenzoësäure aus Chlorsalylsäure. — Diese Amidosäure wurde aus der Chloramidosalylsäure auf gleiche Weise dargestellt, wie es oben für die Amidobenzoësäure aus Parachloramidobenzoësäure beschrieben ist.

Weil das chloramidosalylsaure Kupfer am Leichtesten rein zu erhalten war, so benutzten wir diefs Salz und nicht die freie Säure, um das Chlor durch Wasserstoff zu ersetzen. Es wurde mit Wasser angerührt und mit Natriumamalgam geschüttelt. Um die freie Säure zu erhalten wurde wieder der durch Fällen mit essigsaurem Kupfer erhaltene grüne Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zerlegt und die Säure

häufig aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Aus wässeriger Lösung scheidet sich die Säure in harten Warzen ab. Ihre Verbrennung ergab:

0,1915 Grm. gaben 0,42975 CO_2 = 0,1172 C und 0,09475 H_2O — 0,0105 H.

	Berechnet für $C_7H_6(NH_2)O_2$		gefunden
C_7	84	61,31	61,20
H_7	7	5,11	5,49
N	14	10,22	—
O_2	32	23,36	—
	137	100,00.	

Der Schmelzpunkt der Säure wurde unveränderlich bei 172 bis 174° gefunden. Die hier folgenden Salze dieser Amidosäure haben ebenfalls genau die Zusammensetzung der Salze der gewöhnlichen Amidobenzoësäure.

Das *Kupfersalz* $[C_7H_4(NH_2)O_2]_2Cu$ ist ein eben so lebhaft grünes, in Wasser und Alkohol fast unlösliches Salz wie das amidobenzoësaure Kupfer.

0,108 Grm. gaben 0,026 CuO = 0,02076 Cu.

	berechnet		gefunden
$2[C_7H_4(NH_2)O_2]$	272	81,1	—
Cu	63,4	18,9	19,22
	335,4	100,0.	

Das *Baryumsalz* $[C_7H_4(NH_2)O_2]_2Ba + 4H_2O$ wurde aus der reinen schwefelsauren Amidosäure durch Kochen mit kohlensaurem Baryum erhalten. Das Salz ist sehr leicht löslich und konnte nur in der Art wie das amidobenzoësaure Baryum aus Parachlorbenzoësäure krystallisirt erhalten werden, indem man das auf dem Wasserbad eingedampfte Salz mit starkem Alkohol aufnahm.

0,1713 Grm. gaben bei 140° getrocknet 0,0234 H_2O.

0,1483 „ „ 0,0852 SO_4Ba = 0,0501 Ba.

	berechnet			gefunden
$[C_7H_4(NH_2)O_2]_2$	272	66,5	85,03	—
Ba	137	33,5		33,77
		100,0		
$4\,H_2O$	72		14,97	13,4
	481		100,00.	

Der Wassergehalt des Salzes wurde etwas zu niedrig gefunden, doch läfst er sich durch diese Bestimmung genügend feststellen.

Schwefelsaure Amidobenzoësäure $[C_7H_5(NH_2)O_2]_2 . SO_2(OH)_2 + H_2O$. — Die Säure löst sich in leicht verdünnter warmer Schwefelsäure. Die Lösung kann bis zum Kochen erhitzt werden, ohne dafs sie sich zersetzt. Beim Erkalten scheiden sich aus ihr atlasglänzende Nadeln aus. Die Verbindung ist in kochendem Wasser leicht, in kaltem sowie in Alkohol ziemlich schwer löslich.

0,14725 Grm. gaben über Schwefelsäure getrocknet bei 140° 0,0075 H_2O = 5,1 pC. H_2O ab.

0,1335 Grm. gaben über Schwefelsäure getrocknet bei 140° 0,00575 H_2O = 4,3 pC. H_2O ab.

0,13975 Grm. der bei 140° getrockneten Verbindung gaben 0,09 SO_4Ba = 0,01236 S = 8,844 pC. S

Die Formel : $[C_7H_4(NH_2)O_2]_2SO_2(OH) + H_2O$ verlangt 4,6 pC. H_2O und 8,6 pC. S.

Diese Verbindung schmilzt bei 225°, die wasserfreie Verbindung bei 230°.

Wenn man diese Amidosäure mit der Anthranilsäure aus Indigo vergleicht, mit der sie möglicherweise hätte gleich sein können, so sieht man bald die grofse Verschiedenheit dieser Säuren. Während die Amidosäure aus Chlorsalylsäure wie die gewöhnliche Amidobenzoësäure bei 173° schmilzt und ihr in der Krystallgestalt und der Zusammensetzung ihrer Salze ganz gleich ist, schmilzt die Anthranilsäure bei 144

bis 145° und besitzt eine andere Krystallgestalt und ihre Salze zeigen einen anderen Wassergehalt.

Die Amidosalylsäure mufs die NH_2-Gruppe an der Stelle des Chlors in der Chlorsalylsäure haben. In der eben beschriebenen Amidosäure steht die NH_2-Gruppe natürlich an einer anderen Stelle; sie könnte nur dann nach den neueren Ansichten gleich sein mit der Anthranilsäure, welche für die Amidosalylsäure gehalten werden kann, wenn die Amidgruppe an einer im Verhältnifs zum Carboxyl gleichartigen Stelle stände.

III. *Gewöhnliche Amidobenzoësäure.*

Zur besseren Vergleichung der im ersten und zweiten Theil dieser Abhandlung beschriebenen Amidosäuren mit der gewöhnlichen Amidobenzoësäure stellten wir diese selbst aus Nitrobenzoësäure mit Zinn und Salzsäure dar und untersuchten sie, da die Angaben über dieselbe und ihre Verbindungen in mancher Beziehung ungenügend erschienen. Man erhielt röthlich gefärbte Krystallwarzen, die durch Umkrystallisiren gereinigt wurden. Diese, wie die durch Papier zwischen Uhrgläser verflüchtigte Säure zeigte stets den Schmelzpunkt 172 bis 174°. Alle diese Amidosäuren färben sich etwas bräunlich beim Schmelzen. Die sublimirte Säure bildet farblose Nadeln.

Baryumsalz, $[C_7H_4(NH_2)O_2]_2Ba + 4\,H_2O$. — Die reine Säure wurde in Wasser mit reinem kohlensaurem Baryum gekocht, die Flüssigkeit abfiltrirt und eingedampft und dieselbe mit Aether und Alkohol vermischt. Das Salz scheidet sich dann in langen farblosen, an der Luft nicht zerfliefsenden Nadeln ab.

0,85775 Grm. über Schwefelsäure getrocknet gaben bei 140° 0,13175 H_2O ab.

0,726 Grm. entwässertes Salz gaben 0,4125 $BaSO_4$ = 0,2425 Ba.

	berechnet			gefunden
$[C_7H_4(NH_2)O_2]_2$	272	66,5	85,03	
Ba	137	33,5		33,4
	409	100,0		
$4\,H_2O$	72		14,97	15,8
	481		100,00.	

Kalksalz, $[C_7H_4(NH_2)O_2]_2Ca + 3\,H_2O$. Diefs Salz wurde erhalten durch Kochen der Säure mit Kalkmilch oder kohlensaurem Calcium. Die filtrirte Lösung wurde mit Alkohol und Aether versetzt. Man erhält dann zunächst einen flockigen Niederschlag von etwas Kalkhydrat. Aus der von diesem befreiten Lösung scheidet sich nach einiger Zeit das Kalksalz in sehr grofsen wohl ausgebildeten farblosen Tafeln und breiten Nadeln ab. Das Salz kann nur aus gröfseren Mengen der concentrirten Lösung leicht krystallisirt erhalten werden.

0,462 Grm. über Schwefelsäure getrocknet gaben bei 140° 0,073 H_2O = 15,8 pC.

0,38575 Grm. über Schwefelsäure getrocknet gaben bei 140° 0,05775 H_2O = 14,9 pC.

0,389 Grm. gaben 0,069 CaO = 0,049286 Ca.

	berechnet			gefunden
$[C_7H_4(NH_2)O_2]_2$	272	87,2	85,25	—
Ca	40	12,8		12,68
	312	100,0		
$3\,H_2O$	54		14,75	14,9 15,8
	366		100,00.	

Bisher ist nur ein in feinen weifsen wasserfreien Nadeln krystallisirendes Salz beschrieben worden.

Das *Bleisalz* $[C_7H_4(NH_2)O_2]_2Pb$ wurde erhalten wenn die Lösung des Baryumsalzes mit essigsaurem Blei gekocht wurde. Es ist ein schwer lösliches, aus kleinen farblosen Krystallnadeln bestehendes Pulver; langsam abgeschieden bildet es grofse Blätter. Es krystallisirt ohne Wasser.

0,279 Grm. gaben 0,177 $PbSO_4$ = 0,1201 Pb.

	berechnet		gefunden
$[C_7H_4(NH_2)O_2]_2$	272	56,8	—
Pb	207	43,2	43,04
	479	100,0.	

Diefs noch nicht bekannte Salz gleicht durchaus dem im ersten Theil beschriebenen amidobenzoësauren Blei.

Schwefelsaure Amidobenzoësäure, $[C_7H_5(NH_2)O_2]_2SO_2(HO)_2 + H_2O$. — Diese Verbindung wurde durch Auflösen von Amidobenzoësäure in Schwefelsäure dargestellt. Sie bildet glänzende lange farblose Nadeln, die in kochendem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich sind. Ihre wässerige Lösung schmeckt süfs.

0,12075 Grm über Schwefelsäure getrocknet gaben bei 140° 0,00575 H_2O = 4,76 pC.

0,474 Grm über Schwefelsäure getrocknet gaben bei 140° 0,022 H_2O = 4,6 pC.

0,452 Grm gaben 0,2885 $BaSO_4$ = 0,0397 S = 8,79 pC.

Die Formel verlangt 8,6 pC. S und 4,6 pC. H_2O. Diese Verbindung wird mit 2 H_2O oder 1½ H_2O Wasser krystallisirend beschrieben. Ihr Schmelzpunkt liegt wie der der entsprechenden Verbindung aus Chlorsalyl- und Chlordracylsäure bei 225 und der von der entwässerten Verbindung bei 230°.

Stellt man die hier aufgeführten Beobachtungen über die drei Amidobenzoësäuren zusammen, so kommt man zu dem für die Lehre von den isomeren Verbindungen eben so wichtigen wie auffalligen Schlufs, dafs diese Säuren alle gleich sind, also keine so grofsen Unterschiede zeigen, wie die Amidobenzoësäure, Paraamidobenzoësäure und Anthranilsäure.

Nachfolgende Uebersicht stellt diese Säuren zusammen:

$C_6H_4(NH_2).CO.OH$		Schmelzpunkt	Schwefels. Verbb.		Ba-Salz	
			Schmelzpunkt	Krystallwasser	Löslichk. in H_2O	Krystallwasser
Amidobenzoësäure : I. aus Nitrobenzoësäure	Nadel-Warzen	172-174°	225°, ohne HO_2 : 230°	1 H_2O	leicht löslich	4 H_2O
II. aus Parachlornitrobenzoësäure	Nadel-Warzen	172-174°	225°, ohne H_2O : 230°	1 H_2O	leicht löslich	4 H_2O
III. aus Chlornitrosalylsäure	Nadel-Warzen	173°	225°, ohne H_2O : 230°	1 H_2O	leicht löslich	4 H_2O
Paraamidobenzoësäure	Haarartige Nadeln	187°				
(Amidosalylsäure) Anthranilsäure	Flache Säulen od. Blättchen	144-145°		1 H_2O	schwer löslich	kein Wasser

Zeichnet man bildliche Formeln für die Amidobenzoësäure, Paraamidobenzoësäure und Amidosalylsäure (Anthranilsäure), so sieht man leicht, dafs die von Kekulé (diese Annalen CXXXVII, 157) ausgesprochene Ansicht, die eine Fernstellung gleichartiger Atome in einer Verbindung wahrscheinlich macht, kaum noch nach diesen Versuchen haltbar ist. Auch bei der entgegengesetzten Annahme, dafs sich gleichartige Atome in einer Verbindung möglichst benachbart stellen, kommt man auf Widersprüche, besonders bei Berücksichtigung der Bildungsweise der Anthranilsäure aus Benzoësäure. Da der eine von uns mit dieser Bildungsweise der Anthranilsäure noch beschäftigt ist, so wird sich bald eine Gelegenheit bieten, allgemeine Schlüsse aus den Beobachtungen über diese Uebergänge der einen isomeren Säure in die andere zu entwickeln.

Göttingen, im April 1868.

Untersuchungen aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium zu Halle.

28) Ueber einige Verbindungen und Zersetzungsproducte der Triglycolamidsäure;

von Dr. *Wilh. Lüddecke.*

Die Producte der Einwirkung von starken Basen auf die substituirten Essigsäuren sind in der letzten Zeit das Ziel gröfserer und eingehender Arbeiten gewesen. So erhielt Cahours im Jahre 1859 durch Erhitzen der Monochloressigsäure mit Ammoniak das Glycocoll. Dasselbe bekamen gleichzeitig Perkin und Duppa durch Erhitzen von Monobromessigsäure mit Ammoniak.

Heintz *) untersuchte die Producte der Einwirkung von Ammoniak auf Monochloressigsäure genauer und fand aufser Glycocoll noch zwei mit demselben verwandte Körper, die Diglycolamidsäure und die Triglycolamidsäure.

Die letztere Säure näher zu untersuchen habe ich mir zur Aufgabe gemacht; dieselbe wurde nach der von Heintz in der oben citirten Abhandlung angegebenen Methode dargestellt, mit der einzigen Abweichung indefs, dafs die Monochloressigsäure statt in der zwölf- bis fünfzehnfachen Menge, hier nur in der gleichen Gewichtsmenge Wasser gelöst wurde, weil bei gröfserer Concentration der Flüssigkeiten sich verhältnifsmäfsig mehr Triglycolamidsäure, aber weniger Diglycolamidsäure und Glycocoll bildet.

Sämmtliche Untersuchungen wurden im Universitäts-Laboratorium zu Halle ausgeführt. Ich nehme an dieser

*) Diese Annalen CXXII, 257.

Stelle Gelegenheit, dem Leiter desselben, Herrn Professor Heintz, für seinen mir stets freundlich gewährten Rath meinen besten Dank auszusprechen.

Salze der Triglycolamidsäure.

Die Triglycolamidsäure ist eine dreibasische Säure. Im Verlaufe der vorliegenden Arbeit war ich bemüht, Salze darzustellen, in welchen ein, zwei oder drei Atome vertretbaren Wasserstoffs durch Metall vertreten sind; es ist mir diefs aber nur theilweise gelungen.

Was zunächst die einbasischen Verbindungen betrifft, so hat Heintz schon das einbasisch-triglycolamidsaure Ammoniumoxyd dargestellt. Man erhält dasselbe durch einfaches Sättigen der Triglycolamidsäure mit Ammoniak, Abdampfen und schliefsliche Fällung durch Alkohol.

Ich versuchte nun das entsprechende Kalisalz darzustellen, indem ich zwei Molecule Triglycolamidsäure auf ein Molecul reinen geschmolzenen kohlensauren Kali's in wässeriger Lösung zusammen brachte. Die Säure wirkte allerdings sofort auf das kohlensaure Kali ein, jedoch löste sich Alles erst beim Kochen auf.

Nach dem Erkalten schieden sich bald Krystalle der Triglycolamidsäure ab, während ein leicht lösliches Salz, Kali und Triglycolamidsäure enthaltend, in Lösung blieb.

Eben so fruchtlos waren die Versuche zur Darstellung der einbasischen Salze mit anderen Basen, wie Bleioxyd, Baryt u. a. m.

Sehr leicht dagegen bilden sich die zweibasischen Verbindungen genannter Säure, welche sich aufserdem noch durch ausgebildete Krystallformen auszeichnen.

Zweibasische Verbindungen.

Das Kalisalz. — Zur Darstellung dieser Verbindung wurde ein Molecul Triglycolamidsäure mit einem Molecul reinem geschmolzenem kohlensaurem Kali in wässeriger Lösung erwärmt. Die entstandene klare Lösung enthielt weder Kohlensäure noch unverbundene Triglycolamidsäure; dieselbe wurde auf ein kleines Volumen verdampft und dann, als sich noch keine Krystalle bildeten, mit Alkohol übergossen. Nach längerem Stehen entstanden farblose zolllange Nadeln, welche die ganze Flüssigkeit netzartig durchzogen. Dieselben waren in Alkohol und Aether unlöslich, in Wasser jedoch, wie schon aus Obigem hervorgeht, leicht löslich; in der Hitze schmolzen dieselben und verbrannten unter Ausstofsung eines brennbaren Dampfes. Die Lösung derselben reagirt sauer.

Nachdem diese Krystalle durch nochmaliges Auflösen und Fällen mit Alkohol rein erhalten waren, wurden sie analysirt.

Zur quantitativen Bestimmung wurde die Verbindung bei 110° C. getrocknet, bis sie nicht mehr an Gewicht abnahm, dann dieselbe vorsichtig geglüht, bis alles Organische verbrannt war und das zurückbleibende kohlensaure Kali weifs erschien, und Letzteres gewogen.

Endlich wurde eine Stickstoffbestimmung aus einer bei 110° C. getrockneten Probe durch Glühen mit Natronkalk, Gewinnung als Ammoniumplatinchlorid und schliefsliche Wägung als Platin vollführt.

Die Resultate der Analyse sind folgende :

0,8721 Grm. verloren 0,0895 Wasser = 10,26 pC.

0,3410 Grm. trockene Substanz gaben 0,1750 kohlensaures Kali.

0,6342 Grm. trockene Substanz gaben 0,2514 Platin.

Also

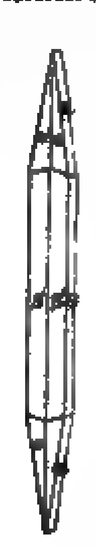
	gefunden	berechnet
K	29,05	29,21
N	5,65	5,24

Diese Resultate lassen keinen Zweifel, dafs vorstehende Verbindung das zweibasisch-triglycolamidsaure Kali $NC^6H^7O^6K^2 + H^2O$ ist.

Die Wassermenge stimmt freilich nicht genau mit einem Molecul H^2O; da die Verbindung jedoch hygroscopisch ist, so setze ich den Ueberschufs an Wasser auf Rechnung dieser Eigenschaft.

Das Barytsalz. — Diese Verbindung erhält man in ähnlicher Weise durch Einwirkung von einem Molecul Triglycolamidsäure auf ein Molecul kohlensauren Baryt. Selbstverständlich kann man statt des kohlensauren Baryts auch eine äquivalente Menge Barythydrat nehmen. Jedenfalls ist es aber nöthig, die Einwirkung in der zehn- bis fünfzehnfachen Menge Wassers vor sich gehen zu lassen, da das gebildete Salz schwer löslich ist.

Nach dem Erkalten schiefst diese Verbindung in nadelförmigen Krystallen an, deren Gestalt schwer genauer zu bestimmen ist.



Beifolgende Figur giebt die Form der Krystalle wieder. Dieselben bestehen aus rhombischen Säulen, deren scharfe Säulenkante eine Abstumpfungsfläche trägt. Aufserdem ist noch an manchen Krystallen ein sehr scharf zugespitztes Rhombenoctaëder *o* zu erkennen, das gleichfalls seitlich durch *a*, eine liegende rhombische Säule, abgestumpft ist. An anderen Krystallen wird die rhombische Säule *S* mit der Abstumpfungsfläche *B* durch die gerade Endfläche begränzt.

Bei 120° C. verlieren diese eben beschriebenen Krystalle ihr Kystallwasser, bei 150 und 180° C. erhitzt verändern sie sich nicht, erst bei 200 bis 210° C. fangen sie an, sich unter allmäliger Bräunung zu zersetzen. Die Lösung derselben reagirt sauer.

Zur quantitativen Bestimmung wurde zuerst die Substanz bei 120° C. getrocknet, die wasserfreie Substanz vorsichtig in einem Tiegel geglüht, bis der zurückbleibende kohlensaure Baryt rein weifs erschien, derselbe gewogen und daraus der Barytumgehalt berechnet.

Die Resultate sind :

0,5297 Grm. verloren 0,0365 H^2O = 6,89 pC.

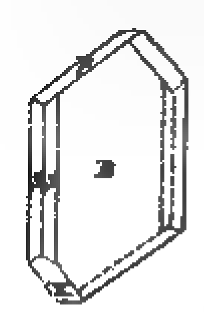
0,4932 Grm. wasserfreie Substanz gaben 0,2977 kohlensauren Baryt.

Also

	gefunden	berechnet
Ba	41,89	42,02

Weitere Bestimmungen wurden nicht gemacht; auch ohne dieselben ist wohl die Formel gerechtfertigt $NC^6H^7O^6Ba + H^2O$.

Das Bleisalz. — Die Bleiverbindung der Triglycolamidsäure wurde ganz in der eben angeführten Weise dargestellt, nämlich durch Kochen von einem Molecul Triglycolamidsäure und einem Molecul reinen kohlensauren Bleioxyds in der dreifsigfachen Gewichtsmenge Wasser.



Nach dem Erkalten der klaren Lösung schied sich die Verbindung in Krystallen aus, deren Form nebenstehende Figur wiedergiebt.

Das Salz krystallisirt in klinorhombischen Säulen von 37°30′ und 142°30′, die seitlich stark abgestumpft sind. Als Endigung tritt ein Flächenpaar *p* auf, das einen Winkel von circa 120° macht.

Die Kleinheit der Krystalle sowohl, wie das undeutliche Spiegeln einzelner Flächen hinderten die genauere Bestimmung; doch scheint an vielen Krystallen noch auf der hinteren Seite ein Flächenpaar *X* aufzutreten.

Diese Verbindung ist, ähnlich dem Barytsalze, nicht leicht löslich im Wasser, erst in circa dreifsig Theilen Wasser löst

sie sich vollständig, auch beim Erhitzen verhält sie sich der Barytverbindung ähnlich. Bei 110 bis 120° C. verliert sie ihr ganzes Krystallwasser, bei 125 bis 180° C. erhitzt verändert sie sich nicht und zersetzt sich erst bei 210° C.

Von dieser Verbindung wurde das Wasser, das Blei und der Stickstoff bestimmt, und zwar die beiden letzteren aus wasserfreier Substanz.

Zur Bestimmung des Blei's wurde die Substanz so lange geglüht, bis alles Organische verbrannt war und der Rückstand anfing zu schmelzen.

Dieser Rückstand, aus Blei und Bleioxyd bestehend, wurde gewogen, darauf mit heifser Essigsäure übergossen, vorsichtig decantirt und diese Operation so lange wiederholt, bis alles Bleioxyd gelöst war, und nun endlich wurde das restirende Blei wieder gewogen und aus dem Verluste das Bleioxyd bestimmt. Der Stickstoff wurde wie beim Kalisalze bestimmt.

Die Resultate sind :

0,9447 Grm. verloren 0,0749 H^2O = 7,93 pC

0,8698 Grm. der wasserfreien Substanz gaben 0,4719 Blei + Bleioxyd.

Nach Entfernung des Bleioxyds blieben .

0,2639 Blei
also 0,2080 Bleioxyd } — 0,4569 Grm. Pb
0,4719.

0,5086 Grm. gaben 0,1218 Platin

Also

	gefunden	berechnet
Pb	52,53	52,32
N	3,41	3,53.

Der eben beschriebenen Verbindung kommt demnach die Formel zu:

$$NC^6H^7O^6Pb + 2 H^2O.$$

Das Eisenoxydsalz. — In dieser Reihe der zweibasischen Verbindungen der Triglycolamidsäure möchte ich noch des Eisensalzes Erwähnung thun, welches sich wesentlich von den eben beschriebenen Verbindungen unterscheidet. Dasselbe bildet sich, wenn man Triglycolamidsäure in kochender wässeriger Lösung auf frisch gefälltes Eisenoxydhydrat in beliebigem Verhältnifs wirken läfst. Das grünliche Filtrat scheidet sehr bald beim Verdunsten apfelgrüne, kaum etwas gelblich gefärbte Blättchen ab, die, selbst wenn die Lösung im Vacuum verdunstet, keine bestimmte krystallinische Form annehmen.

Diese Verbindung ist in Essigsäure und Wasser unlöslich, man kann sie daher durch Essigsäure von etwa anhaftendem Eisenoxydhydrat befreien. Sie löst sich in verdünnter Chlorwasserstoffsäure und verdünnter Schwefelsäure. Die verschiedenen Analysen, welche mit auf verschiedene Weise dargestelltem triglycolamidsaurem Eisenoxyd ausgeführt wurden, gaben einen Eisengehalt, welcher zwischen 16 und 18 pC. schwankt; es ist also wohl wahrscheinlich, dafs das Mehr an Eisen auf Rechnung von beigemengtem Eisenoxydhydrat zu schreiben ist, welches auf irgend eine Weise unlöslich geworden ist. Wasser enthält die Verbindung nicht und würde ihr aller Wahrscheinlichkeit nach die Formel zukommen :

$$(NC^6H^7O^6)^3Fe^2.$$

Dreibasische Salze.

Das Barytsalz. — Weniger leicht, als die zweibasischen Salze, bilden sich die dreibasischen. So ist es mir nicht gelungen, ein Kalisalz der Triglycolamidsäure darzustellen, in welchem alle drei vertretbaren Wasserstoffe durch Kalium vertreten sind; obschon ich schliefslich Triglycolamidsäure mit überschüssiger kohlensäurefreier Kalilauge behandelte, bekam ich doch immer nur das vorhin beschriebene zweibasische Salz.

Dagegen erhält man das dreibasische Barytsalz, wenn man den zweibasisch-triglycolamidsauren Baryt in Wasser löst und zu der kochenden Lösung Barythydrat in Ueberschufs setzt; die Verbindung scheidet sich schon während des Kochens aus.

Eben so erhält man dieselbe durch Kochen einer Lösung von triglycolamidsaurem Ammoniak mit überschüssigem Barythydrat. Das auf die erstere Weise dargestellte Salz mufs öfters mit Wasser ausgekocht werden, da es immer noch zweibasisch-triglycolamidsauren Baryt enthält, welcher sich mit kaltem Wasser schwer auswaschen läfst. Bei beiden Bereitungsweisen ist es jedoch nöthig, durch Kochen in Kolben, aus denen die Luft ausgetrieben ist, und durch schnelles Decantiren das Uebergehen des überschüssigen Baryts in kohlensauren Baryt zu verhindern.

Die durch Versuche als gänzlich kohlensäurefrei erwiesene Verbindung krystallisirt in perlmutterglänzenden ziemlich grofsen Blättchen in Form quadratischer Tafeln; sie ist in Wasser unlöslich, löst sich jedoch leicht in Salzsäure und kochender Essigsäure.

Bei 110° C. getrocknet verlor die Substanz nicht an Gewicht. Bei steigender Temperatur verminderte sich erst bei 160° C. ihr Gewicht um 0,2 pC. und erst bei 180° C. wurde das ganze Krystallwasser ausgetrieben, ohne dafs sich die Verbindung zersetzte.

Mit dieser so getrockneten Substanz wurde eine Baryumbestimmung, wie beim zweibasischen Salze, und eine Stickstoffbestimmung durch Glühen mit Natronkalk und Auffangen in titrirter Kleesäure ausgeführt.

Die Resultate sind folgende :

1,0036 Grm. lufttrockener Substanz verloren bei 180° C. 0,0886 H^2O = 8,83 pC. H^2O.

0,6700 Grm. wasserfreie Substanz gaben 0,5014 kohlensauren Baryt.

0,992 Grm. wasserfreie Substanz verlangten zur Sättigung des nach der Methode von Will und Varrentrapp daraus erzeugten Ammoniaks 24,5 CC. Oxalsäure à CC. = 0,0036 Grm. Oxalsäure.

Also

	gefunden	berechnet
Ba	51,92	52,16
N	3,45	3,56

Die Verbindung ist also der dreibasisch-triglycolamidsaure Baryt mit der Formel :

$$(NC^6H^6O^6)^2Ba^3 + 4H^2O.$$

Die oben erwähnte Löslichkeit dieses Salzes in Chlorwasserstoffsäure und Essigsäure mufs eigentlich mehr eine Zersetzung genannt werden; nimmt man nämlich nur wenig Chlorwasserstoffsäure, so scheidet sich bald Triglycolamidsäure ab, und man kann auf diese Weise fast die gesammte Triglycolamidsäure wieder gewinnen.

Anders verhält es sich mit der Essigsäure. Aus einer kochend heifs gesättigten Lösung der Triglycolamidsäure in Essigsäure scheidet sich nach kurzer Zeit ein krystallinischer Körper aus in der Form von rhombischen Säulen. Eine Probe dieses Körpers auf Platinblech geglüht hinterliefs kohlensauren Baryt. Diese Verbindung wurde durch Umkrystallisiren gereinigt und analysirt.

0,4061 Grm. verloren bei 110° C. 0,0312 H^2O = 7,68 pC.

0,3749 Grm. wasserfreie Substanz gaben 0,2266 kohlensauren Baryt, entsprechend 41,93 pC. Baryum, während die Rechnung nach der Formel des zweibasischen triglycolamidsauren Baryts 42,02 pC. Ba verlangt.

Diese Verbindung ist also der schon früher beschriebene zweibasisch-triglycolamidsaure Baryt.

Die Essigsäure nimmt also dem dreibasischen Salze ein Atom Basis, bildet essigsauren Baryt und zweibasisch-triglycolamidsauren Baryt.

Wie die dreibasischen schwer- oder unlöslichen Salze der gewöhnlichen Phosphorsäure durch Essigsäure meistentheils nicht weiter zersetzt werden können, als bis zur Bildung des zweibasischen Salzes, während stärkere Säuren, wie Salzsäure, eine weitere Zersetzung bewirken, gerade so verhalten sich die analogen Salze der ja auch dreibasischen Triglycolamidsäure.

Das Bleisalz. — Schwieriger als das eben beschriebene Barytsalz ist das dreibasische Bleisalz der Triglycolamidsäure darzustellen; es gelingt nur bei einiger Vorsicht, es ganz rein und frei von kohlensaurem Bleioxyd zu erhalten. Die beste Art der Darstellung ist folgende:

Man kocht in einem Kolben klar filtrirte Lösung von basisch-essigsaurem Bleioxyd, bis alle Luft ausgetrieben ist, dann giefst man in den Kolben eine kochende Lösung von triglycolamidsaurem Ammoniak, jedoch so, dafs das basisch-essigsaure Bleioxyd noch im Ueberschufs ist, und erhitzt beide Flüssigkeiten weiter. Nach kurzem Kochen scheiden sich Blättchen ab, die sich theils an der Oberfläche der Flüssigkeit, zum gröfseren Theile aber am Boden festsetzen. Man giefst nun schnell die Flüssigkeit von dem Niederschlage ab, wascht mit vorher ausgekochtem destillirtem Wasser noch mehreremale schnell ab und zerschlägt den Kolben, wenn, wie es meistens geschieht, die an und für sich klebrige Verbindung fest an dem Boden haftet.

Das Salz wird nun, da Kohlensäure nicht mehr auf dasselbe einwirkt, am Besten in einer Schale getrocknet. Unter dem Mikroscope stellt es regelmäfsige Blättchen dar, ganz ähnlich denen des dreibasischen Barytsalzes, nur hat es nicht den Perlmutterglanz desselben, sondern ist gänzlich undurchsichtig. Im Ganzen ist die Ausbeute an dreibasischem Bleisalze im Vergleich zu den angewendeten Substanzen ziemlich gering, da nebenbei noch zweibasisch-triglycolamidsaures Bleioxyd gebildet wird.

Zur quantitativen Bestimmung wurde die Verbindung erst bei 110° C., dann bei 125, 150 und endlich 180° C. erhitzt; sie verlor aber nicht an Gewicht, enthält also kein Wasser.

Zur Bestimmung des Blei's wurde das Salz mit Salpetersäure oxydirt, bis zu einem kleinen Volumen verdampft, das Bleioxyd mit Schwefelsäure gefällt, mit Alkohol übergossen und endlich das schwefelsaure Bleioxyd gewogen und daraus das Blei bestimmt.

Aus einer neuen Probe wurde der Stickstoff als Ammoniumplatinchlorid gewonnen und als Platin gewogen.

Folgende Resultate ergaben sich :

0,6314 Grm. gaben 0,5788 schwefelsaures Bleioxyd.

0,4230 Grm. gaben 0,0841 Platin.

Also

	gefunden	berechnet
Pb	62,53	62,33
N	2,61	2,81

Die Formel dieser Verbindung ist also analog der des Barytsalzes :

$$(NC^6H^6O^6)^2Pb^3.$$

So gern ich mich bemüht hätte, noch weitere Verbindungen der Triglycolamidsäure darzustellen, so mufste ich es mir doch versagen, weil Verhältnisse meine Zeit anderweitig in Anspruch nahmen. Ich glaube aber, dafs durch die von Heintz dargestellten und durch die eben beschriebenen Salze genügend dargethan ist, dafs in der Triglycolamidsäure ein, zwei oder drei Atome Wasserstoff durch Metall ersetzt werden können.

Destillationsproducte der Triglycolamidsäure.

Eine Partie Triglycolamidsäure (fünf und vierzig Gramme) wurde der Destillation unterworfen. Zu dem Zwecke wurde sie anfänglich gelinder, erst gegen das Ende

der Destillation stärkerer Hitze in einer tubulirten Retorte ausgesetzt, während gleichzeitig ein Luftstrom über die erhitzte Masse geleitet wurde. Als Vorlage dienten zwei Kolben, von welchen der erste Wasser, der zweite verdünnte Chlorwasserstoffsäure enthielt.

Die Destillation selbst wurde in zwei Abschnitten ausgeführt. Zuerst gingen, während die Substanz selbst allmälig zusammenschmolz, leichte und weifse Dämpfe über und wurden dieselben in dem ersten Kolbenpaare aufgefangen.

Aus der schwarzen geschmolzenen Masse entwickelten sich dann gelbe dicke Dämpfe, die schwerer flüchtig zu sein schienen und mehr empyreumatische Stoffe enthielten. Sobald diese auftraten, wurden zwei andere Kolben, wie die ersten mit Wasser und Salzsäure versehen, vorgelegt.

Nach beendigter Destillation zeigten sich die erkalteten Ueberführungsröhren voll von Krystallen, die stark nach Ammoniak rochen. Diese Krystalle wurden gesammelt, schnell zwischen Fliefspapier abgetrocknet, in wenig Wasser gelöst und mit Chlorwasserstoffsäure versetzt; ein Aufbrausen zeigte Kohlensäure an. Mit Platinchlorid gefällt zeigten sich unter dem Mikroscope die octaëdrischen Krystalle des Ammoniumplatinchlorids.

Um auch durch die Analyse diefs zu bestätigen, wurde die getrocknete Substanz geglüht und das Platin gewogen.

Das Resultat ist nachstehendes :

0,0769 Grm. gaben 0,0341 Platin, entsprechend 44,34 pC. Platin, während die Rechnung im Ammoniumplatinchlorid 44,29 pC. Platin verlangt.

Die Krystalle bestanden also aus kohlensaurem Ammoniak.

Auch bei der ferneren Behandlung des zuletzt gewonnenen Destillats ergab sich, dafs dasselbe fast ausschliefslich aus kohlensaurem Ammoniak bestand.

Die Flüssigkeit in dem ersten, ursprünglich Wasser enthaltenden Kolben reagirte nach der Destillation stark alkalisch, die Flüssigkeit des zweiten war begreiflicherweise noch sauer. Der Inhalt beider Kolben wurde nun zusammengegossen, wobei starke Kohlensäureentwickelung sich bemerkbar machte, und unter Zusatz von überschüssigem Aetzbaryt von Neuem destillirt, um die flüchtigen Basen möglichst von Empyreuma zu befreien.

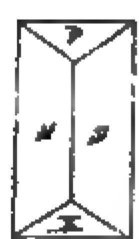
Das in Chlorwasserstoffsäure aufgefangene Destillat wurde bis zur Trockene verdampft und mit absolutem Alkohol ausgezogen, um den Salmiak möglichst zu entfernen. Circa drei und ein halb Gramm Salmiak blieb zurück.

Die alkoholische Lösung wurde sodann mit Platinchlorid gefällt, der Niederschlag auf einem Filter mit absolutem Alkohol ausgewaschen und aus dieser alkoholischen Lösung wiederum mit Aether eine Platinverbindung ausgefällt. Beide Niederschläge wurden nun jeder besonders in Wasser gelöst und die Substanz zum Krystallisiren gebracht.

Aus beiden Laugen schieden sich bald circa einen halben Zoll lange, schön und scharf ausgebildete rhombische Säulen von orangerother Farbe aus. Die mit diesen Krystallen angestellte Messung gab in dem einen Winkel PS gegen den Winkel XS einen Unterschied von fünf Minuten, demnach würde man diese Krystalle klinorhombische Säulen nennen müssen; da jedoch selbst bei so scharf gezeichneten Krystallformen eine so kleine Differenz in einem Beobachtungsfehler liegen kann, so entscheide ich mich für die zuerst genannte Form *).

*) Ueber die Krystallform des Dimethylammoniumplatinchlorids habe ich nur eine Notiz von A. W. Hofmann gefunden (Jahresber. f. 1857, S. 381). Nach ihm krystallisirt diese Verbindung in langen glänzenden Nadeln.

Die Messung der Winkel war folgende :



P : X = 91°15′
P : S = 128°35′
X : S = 128°30′
S : S = 126°37′

Geglüht schmolzen diese Krystalle unter heftigem Knistern und unter Ausstofsen eines brennbaren Dampfes.

Nachdem diese Krystalle durch Umkrystallisiren gereinigt, wurden sie zerrieben, zuerst an der Luft, dann bei 100° C. getrocknet und so der Analyse unterworfen.

Aus der einen Parthie wurde der Kohlenstoff und Wasserstoff, aus der zweiten das Platin durch Glühen, nachdem die Substanz zuerst in ein kleines Stückchen Fliefspapier gewickelt war, und schliefslich aus einer neuen Probe nach der hier gewöhnlich gebrauchten Weise der Stickstoff bestimmt.

Die Resultate der Analyse sind folgende :

I. 0,2024 Grm. gaben 0,0632 Wasser und 0,0693 Kohlensäure.
II. 0,1049 Grm. hinterliefsen 0,0404 Platin.
III. 0,2384 Grm. hinterliefsen 0,0926 Platin.
IV. 0,1882 Grm. lieferten nach der Methode von Will und Varrentrapp 0,0720 Grm. Platin.

Also

	I.	II.	III.	IV	Mittel	berechnet
C	9,34	—	—	—	9,34	9,55
H	3,47	—	—	—	3,47	3,18
N	—	—	—	5,44	5,44	5,57
Pt	—	38,51	38,84	—	38,68	39,29
Cl	—	—	—	—	43,07	42,41
					100,00	100,00.

Die Verbindung ist das Dimethylammoniumplatinchlorid und also Dimethylamin ein Product der trockenen Destillation der Triglycolamidsäure.

Nachdem aus der Lauge so viel als möglich von dieser Verbindung abgeschieden war, wurde die übrig bleibende Mutterlauge zur Trockne verdampft und dieser Rückstand mit kaltem Wasser ausgezogen, um etwaige Verunreinigungen von Platinsalmiak ungelöst zu lassen. Die Lösung erschien fast orangeroth, sie wurde über Schwefelsäure verdampft.

Es krystallisirten nach einiger Zeit gelbrothe Krystalle aus der Flüssigkeit, und zwar in Massen von Traubenform, deren einzelne Krystalle sich unter der Loupe scharf abzeichneten; die Form derselben war eine rhombische Säule. Die mit dem Salze angestellte Messung zeigte ähnliche Winkel, wie das eben beschriebene, doch liefs sich wegen der Kleinheit derselben die Differenz oder Gleichartigkeit nicht genau bestimmen.

Da dieser Körper rein erschien und möglicherweise eine andere Verbindung, als das Dimethylammoniumplatinchlorid sein konnte, so wurde derselbe analysirt.

Bei 100° C. getrocknet verloren 0,1451 Grm nur 0,0012. Aus den zurückbleibenden 0,1439 Grm. Substanz wurde das Platin wie oben und aus einer neuen Probe Kohlenstoff und Wasserstoff bestimmt.

Das Resultat folgt hier:

0,1439 Grm. gaben 0,0562 Platin.

0,2899 Grm. lieferten 0,1033 Kohlensäure und 0,0942 Wasser.

Also

	gefunden	berechnet
Pt	39,06	39,3
C	9,75	9,6
H	3,61	3,2

Der Stickstoff wurde in der Substanz nicht bestimmt, da ja die vorliegenden Bestimmungen keinen Zweifel liefsen, dafs die oben beschriebene Substanz wiederum Dimethylammoniumplatinchlorid war.

Die noch vorhandene Substanz wurde wieder aufgelöst; es schieden sich nach längerem Stehen wieder Krystalle aus

und zwar zum grofsen Theile in den zuerst beschriebenen langen rhombischen Säulen.

Aufser dieser Verbindung und etwas Platinsalmiak waren keine anderen Platinverbindungen zu finden, sie hätten denn in höchst geringer Menge beigemischt sein müssen. Die Menge des gewonnenen reinen Dimethylammoniumplatinchlorids betrug gegen vier bis fünf Gramm, der letzte Rest der Mutterlauge, welcher keine reinen Krystalle mehr lieferte, wog dagegen kaum mehr als ein Gramm.

Wenn man die Methylaminbasen mit neutralem salpetrigsaurem Kali destillirt, so geht Methylamin und Dimethylamin über, während Trimethylamin unzersetzt zurückbleibt. (Eben so wie die Aethylaminbasen.) Diese Methode wandte ich schliefslich an, um die Abwesenheit des Trimethylamins zu constatiren.

Zu dem Zwecke wurde aus der Mutterlauge das Platin durch Schwefelwasserstoff gefällt und das Filtrat mit neutralem salpetrigsaurem Kali erhitzt. Der Rückstand wiederum mit Natronhydrat destillirt, zeigte im Destillat keine alkalische Reaction von überdestillirtem Trimethylamin.

Eine zweite Partie Triglycolamidsäure wurde noch der Destillation unterworfen und die gasförmigen Producte in Cylindern über Quecksilber aufgefangen. Zuerst wurde die Kohlensäure durch Kalilauge absorbirt, darauf das Gas in andere Cylinder übertragen und in diesen die flüchtigen Basen durch verdünnte Schwefelsäure gebunden. Die zurückgebliebenen Gase brannten abwechselnd mit blauer, dann wieder hell leuchtender Flamme, so dafs ich zu der Vermuthung gekommen bin, dafs noch ein Kohlenwasserstoff aufser Kohlenoxyd, wahrscheinlich Sumpfgas, darin enthalten sei.

Demnach würde eine Recapitulation der gefundenen Destillationsproducte der Triglycolamidsäure aufser Wasser

und der zurückbleibenden Kohle folgende Körper ergeben: Ammoniak, Dimethylamin,. Kohlensäure, Kohlenoxyd und wahrscheinlich Sumpfgas.

Destillationsproducte des zweibasisch-triglycolamidsauren Baryts.

Auf gleiche Weise, wie die Triglycolamidsäure, wurde auch das zweibasische Barytsalz derselben der Destillation unterworfen. Auch hier dienten zwei Kolben, mit Wasser und Salzsäure versehen, als Vorlage.

Nach beendigter Destillation wurde der Inhalt beider Kolben zur Trockne verdampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen; es blieb Salmiak zurück.

Das in Alkohol Gelöste wurde mit Platinchlorid gefällt, der entstandene Niederschlag gesammelt, im Filtrate wieder durch Aether eine Fällung erzeugt, beide Niederschläge ausgewaschen und wieder jeder besonders in Wasser gelöst und zum Krystallisiren gebracht.

Es machten sich in beiden Flüssigkeiten nur zwei Krystallformen bemerkbar: die eine, aus Octaëdern bestehend, characterisirte sich durch ihre Schwerlöslichkeit als Platinsalmiak, während die zweite die scharf ausgeprägten Krystalle das Dimethylammoniumplatinchlorids zeigte.

Eine quantitative Analyse einer der beiden Verbindungen auszuführen war wegen der geringen Menge nicht möglich, während andererseits doch die characteristische Form der Platinverbindungen keine Zweifel aufkommen läfst, dafs die Destillationsproducte des zweibasisch-triglycolamidsauren Baryts mit Ausnahme der hier fehlenden Kohlensäure in der Hauptsache dieselben sind, wie die der Säure selbst.

Reductionsversuch durch nascirenden Wasserstoff.

Um auch die Zersetzungsproducte der Triglycolamidsäure durch nascirenden Wasserstoff kennen zu lernen, wurden mehrere Versuche angestellt, von welchen aber nur der nachstehend beschriebene zu brauchbaren Resultaten führte.

Circa 25 Gramm Triglycolamidsäure wurden der Einwirkung von nascirendem Wasserstoff, aus reinem Zink und verdünnter Schwefelsäure entwickelt, unterworfen.

Während zuerst nur wenig Triglycolamidsäure in Lösung ging, so verschwand dieselbe doch immer mehr, und nach circa ein und einhalbtägiger Einwirkung hatte sich dieselbe vollständig gelöst.

Um die grofse Menge von schwefelsaurem Zinkoxyd zu entfernen, wurde so viel als möglich durch Auskrystallisiren ausgeschieden und schliefslich die Flüssigkeit mit so viel Barythydrat versetzt, bis dieselbe schwach alkalisch reagirte und alles schwefelsaure Zinkoxyd zersetzt war. Nachdem der überschüssige Baryt durch Einleiten von Kohlensäure entfernt war, wurde das noch alkalisch reagirende Filtrat eingedampft.

Aus demselben schieden sich bald Krystalle ab, aus quadratischen Tafeln bestehend, ähnlich denen des dreibasisch-triglycolamidsauren Baryts. Diese Krystalle wurden mit Schwefelsäure zerlegt und zwar so, dafs weder Baryt noch Schwefelsäure in Lösung waren. Das Filtrat kochend heifs vom schwefelsauren Baryt getrennt, schied beim Erkalten Krystalle von Triglycolamidsäure ab.

Das Filtrat von diesen Krystallen schien aber noch stärker sauer zu reagiren, als eine heifs gesättigte Lösung der Triglycolamidsäure; und es lag somit die Vermuthung nahe, dafs in der Flüssigkeit noch eine löslichere organische Säure enthalten sei.

Nachdem möglichst alle Triglycolamidsäure ausgeschieden war, wurde die Flüssigkeit mit Kupferoxyd gekocht und das blaue Filtrat eingedampft. Die Menge der entstehenden Krystalle war jedoch so gering, dafs von weiteren Versuchen damit Abstand genommen werden mufste.

Die von dem dreibasisch-triglycolamidsauren Baryt abfiltrirte Flüssigkeit wurde weiter eingedampft bis zur Syrupdicke; sie enthielt noch Baryt. Derselbe wurde genau mit Schwefelsäure ausgefällt, die zurückbleibende, schwefelsäurefreie und sauer reagirende Flüssigkeit mit Kupferoxyd gekocht und das entstandene intensiv blaue Filtrat zur Krystallisation gebracht.

Es bildeten sich Krystalle, welche umkrystallisirt und von einem schwer krystallisirenden Syrupe befreit unter dem Mikroscope rechtwinkelige Tafeln bildeten. Dieselben waren in Wasser schwer löslich, in Alkohol, selbst verdünntem unlöslich. Die Lösung derselben gab mit salpetersaurem Quecksilberoxydul und Zinnchlorür weifse Fällungen, dagegen trübte essigsaures Bleioxyd und Silbernitrat die Lösung nicht.

Die Menge der so erhaltenen reinen Krystalle war ziemlich gering, sie betrug kaum ein halbes Gramm, und es konnte nur die Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Kupferbestimmung gemacht werden, während der Stickstoff qualitativ durch Erhitzen mit Natronkalk nachgewiesen wurde.

Die Substanz wurde zuerst bei 100° C. getrocknet, dann im Schiffchen mit Kupferoxyd und vorgelegtem Kupfer verbrannt, so Kohlenstoff und Wasserstoff und aus dem im Schiffchen zurückbleibenden Kupferoxyd das Kupfer bestimmt. Da die Menge des letzteren etwas von der Rechnung differirte, so wurde eine neue Probe so lange geglüht, bis die organische Substanz verbrannt war und das zurückbleibende Kupferoxyd nicht mehr an Gewicht zunahm.

Folgende Resultate wurden erhalten :

0,4519 Grm. verloren bei 100° C. 0,0041 Wasser, also nur hygroscopische Feuchtigkeit.

0,1781 Grm. der getrockneten Substanz lieferten 0,0694 Wasser, 0,2104 Kohlensäure und 0,0627 Kupferoxyd.

0,1925 Grm. hinterließen 0,0688 Kupferoxyd.

Hieraus folgt folgende Zusammensetzung :

	gefunden				
	I.	II.	berechnet		
C	32,22	—	32,89	=	C^6
H	4,32	—	4,05	=	H^9
N	—	—	6,30	=	N
O	—	—	28,79	=	O^4
Cu	28,10	28,52	28,47	=	Cu

Die Formel $C^6H^9NO^4Cu$ ist die empirische Formel des äthyldiglycolamidsauren Kupferoxyds.

Die oben angegebenen Eigenschaften dieser Verbindung stimmen genau überein mit den Angaben, welche Heintz über die Eigenschaften des äthyldiglycolamidsauren Kupferoxyds macht. Es leidet daher keinen Zweifel, dafs das erhaltene Reductionsproduct der Triglycolamidsäure wirklich Aethyldiglycolamidsäure war.

Die von den Krystallen dieser Verbindung abfiltrirte, schwer zu krystallisirende Flüssigkeit gab mit Alkohol einen krystallinischen Niederschlag. Derselbe wurde wieder in Wasser gelöst, das Kupfer durch Schwefelwasserstoff ausgefällt, und nach dem Verdunsten des letzteren die saure Flüssigkeit mit Silberoxyd behandelt.

Die entstandene Silberverbindung war leicht löslich, sie zersetzte sich jedoch schon bei geringer Erwärmung unter Abscheidung von Silber; aufserdem war auch die Menge derselben so gering, dafs eine weitere Untersuchung unmöglich wurde.

Somit war das Product dieser Reduction, welches in einiger Menge auftrat, die Aethyldiglycolamidsäure. Die Gleichung, welche diese Reduction ausdrückt, ist :

$$C^6H^9NO^6 + H^6 = 2\,H^2O + C^6H^{11}NO^4.$$

Halle, den 25. März 1668.

Untersuchungen über das Mesitylen.

Vierte Abhandlung.

Ueber die Oxydationsproducte des Mesitylens;

von *Rudolph Fittig* und *E. v. Furtenbach.*

In der ersten Abhandlung über diese Untersuchungen *) hat der Eine von uns gezeigt, dafs das erste Oxydationsproduct des Mesitylens, die Mesitylensäure, bei weiterer Oxydation mit chromsaurem Kalium und verdünnter Schwefelsäure leicht in die dreibasische Trimesinsäure übergeht. Diese Säure, die einzige bis jetzt bekannte dreibasische Säure der aromatischen Gruppe, hatte für uns noch ein erhöhtes Interesse, weil wir durch sie vollständigen Aufschlufs über die Constitution des Mesitylens zu erhalten hofften, und wir beschlossen deshalb, sie in gröfserer Quantität darzustellen, um ihre Verbindungen und Zersetzungsproducte einem exacteren Studium zu unterwerfen.

Die Darstellung der Trimesinsäure auf die früher beschriebene Weise aus reiner Mesitylensäure gelingt ausgezeichnet gut, da sich aufser etwas Essigsäure keine Neben-

*) Diese Annalen CXLI, 129.

producte bilden und dieselbe daher sofort rein erhalten wird. Aber die Bereitung gröfserer Quantitäten von chemisch reiner Mesitylensäure wird durch die erforderliche Destillation der Säure mit den Wasserdämpfen zu einer sehr zeitraubenden Arbeit. Für unsere Zwecke, bei denen es auf eine absolute Reinheit der Mesitylensäure nicht ankam, hielten wir diese Destillation nicht für erforderlich, sondern erhitzten direct das mit verdünnter Salpetersäure erhaltene und mit Wasser gewaschene Säuregemisch, zur Entfernung der Nitromesitylensäure, mehrere Stunden mit Zinn und concentrirter Salzsäure und filtrirten nach dem Erkalten die ungelöste Säure ab. Sie wurde ausgewaschen, in kohlensaurem Natrium gelöst und aus der heifs filtrirten Lösung durch Salzsäure wieder gefällt. Die so gewonnene Säure war rein weifs und löste sich auch in den Alkalien ganz farblos auf, ein Beweis, dafs alle Nitrosäure entfernt war; aber als wir sie genau in der früher angegebenen Weise in kleinen Portionen (jedesmal 2 bis 4 Grm.) mit chromsaurem Kalium und verdünnter Schwefelsäure behandelten, zeigte sie doch ein von der reinen Mesitylensäure abweichendes Verhalten. Die reine Mesitylensäure oxydirt sich nämlich sehr rasch und ist nach 2 bis 3 Stunden vollständig von der Oberfläche verschwunden. Unsere Säure dagegen wurde viel langsamer angegriffen und selbst nach sechsstündigem Erhiten war sie noch nicht vollsändig gelöst. Wir unterbrachen trotzdem jetzt die Operation, weil die früheren Versuche des Einen von uns gelehrt haben, dafs die Ausbeute an Trimesinsäure durch längeres Kochen wesentlich vermindert wird und grofse Mengen von Essigsäure entstehen. Nach längerem Stehen der mit Wasser verdünnten Masse wurde die abgeschiedene Säure abfiltrirt und ausgewaschen, aus dem Filtrate der gelöst gebliebene Theil, wie früher beschrieben, durch Schütteln mit Aether gewonnen und mit dem abfiltrirten Theil ver-

einigt. Da die so erhaltene Trimesinsäure augenscheinlich noch mit einer anderen Säure verunreinigt war, mufs das in der ersten Abhandlung schon empfohlene Reinigungsverfahren mittelst des Baryumsalzes eingeschlagen werden. Die rohe Säure wurde in einem geringen Ueberschufs von Ammoniak gelöst, zu dieser Lösung Chlorbaryum gesetzt und das nach längerem Stehen abfiltrirte Salz, welches reines trimesinsaures Baryum war, mit heifser Salzsäure zersetzt.

Das Filtrat vom trimesinsauren Baryum schied auf Zusatz von Salzsäure eine ansehnliche Menge einer in Wasser fast unlöslichen Säure ab, welche im Aeufseren grofse Aehnlichkeit mit der aus ihren Salzlösungen gefällten Mesitylensäure zeigte, aber sich von dieser namentlich dadurch scharf unterschied, dafs sie mit den Wasserdämpfen nicht flüchtig war. Diese Eigenschaft ermöglicht es, sie von jeder Spur etwa beigemengter Mesitylensäure vollständig zu trennen.

Die nähere Untersuchung dieser Säure ergab, dafs sie das zwischen der Mesitylensäure und der Trimesinsäure in der Mitte stehende zweibasische Oxydationsproduct des Mesitylens ist :

C^9H^{12}	$C^9H^{10}O^2$	$C^9H^8O^4$	$C^9H^6O^6$.
Mesitylen	Mesitylensäure	Neue Säure	Trimesinsäure

In einer vorläufigen Mittheilung über diese Arbeit *) gaben wir der neuen Säure den Namen „*Mesidinsäure*"; wir machten aber damals schon darauf aufmerksam, dafs sie fast in jeder Hinsicht die Eigenschaften der von Finckh **) aus der Brenztraubensäure durch Kochen mit Barythydrat erhaltenen, gleich zusammengesetzten *Uvitinsäure* besitze und dafs deshalb die Identität beider Säuren aufserordentlich wahrscheinlich sei. Von einer vergleichenden Untersuchung

*) Zeitschr. f. Chemie, neue Folge, IV, 1.

**) Diese Annalen CXXII, 182.

beider Säuren abstrahirten wir, weil wir aus einem kurzen Referat im Tageblatt der Frankfurter Naturforscher-Versammlung ersehen hatten, dafs Baeyer mit der Untersuchung der Uritinsäure beschäftigt war *). Wir theilten deshalb Baeyer die von uns erhaltenen Resultate mit, und dieser hatte die Gefälligkeit, mit der Uvitinsäure einige den unserigen parallel laufende Versuche auszuführen **), welche, wie wir glauben, keinen Zweifel mehr lassen, dafs die Mesidinsäure in jeder Hinsicht identisch mit der Uvitinsäure ist. Aus diesem Grunde lassen wir den Namen Mesidinsäure fallen und bezeichnen im folgenden unsere Säure mit dem älteren Namen

Uvitinsäure.

Die Uvitinsäure kann sich bei dem oben beschriebenen Versuch erst aus der Mesitylensäure durch die Einwirkung der Chromsäure gebildet haben, sie kann aber auch schon bei der Behandlung des Mesitylens mit Salpetersäure entstanden und der zur Oxydation benutzten Mesitylensäure beigemengt gewesen sein. Gegen die erstere Annahme scheint der Umstand zu sprechen, dafs der Eine von uns bei den früheren, mit chemisch reiner Mesitylensäure ausgeführten Versuchen das Auftreten dieser Säure nicht beobachtete; dagegen spricht für die letztere Annahme das von der Mesitylensäure abweichende Verhalten der nur mit Zinn und Salzsäure gereinigten Säure und noch eine andere Beobachtung.

---

*) Als Herr Dr. Graebe die betreffenden Mittheilungen machte, war ich leider nicht mehr in Frankfurt, und ich erfuhr daher das wichtigste Ergebnifs der Baeyer'schen Untersuchung, dafs nämlich die Uvitinsäure beim Erhitzen mit Kalk Toluol liefere, erst, als die vorliegende Arbeit vollständig abgeschlossen war. Im Tageblatt ist dieses Resultates auffälliger Weise mit keinem Worte erwähnt. *Fittig.*

**) Zeitschr. f. Chemie, neue Folge, IV, 119.

auf welche wir bei einer späteren Gelegenheit zurückkommen werden. Wir haben uns aber auch durch einen directen Versuch überzeugt, dafs die Uvitinsäure aus dem Mesitylen beim Behandeln mit verdünnter Salpetersäure entsteht und leicht auf diese Weise rein erhalten werden kann.

Zu ihrer Darstellung verfährt man am Besten auf folgende Weise : Mesitylen wird in der früher (diese Annalen CXLI, 144) beschriebenen Weise mit verdünnter Salpetersäure oxydirt. Nach dem Erkalten filtrirt man das Säuregemisch ab, reinigt es von unangegriffenem Mesitylen und gebildetem Nitromesitylen durch Lösen in kohlensaurem Natrium und scheidet es mit Salzsäure wieder ab. Darauf wird zunächst die Nitromesitylensäure durch Erhitzen mit Zinn und Salzsäure gelöst. Diese Operation mufs wegen des starken Schäumens der Masse in einem sehr geräumigen Kolben vorgenommen und das Erhitzen unter häufigem Durchschütteln wenigstens eine Stunde lang fortgesetzt werden. Nach dem Erkalten filtrirt man das ungelöst gebliebene Säuregemisch ab, wascht es mit etwas Wasser, löst es in kohlensaurem Natrium und scheidet es aus der heifs filtrirten Lösung mit Salzsäure wieder ab. Der weifse Niederschlag ist ein Gemenge von Mesitylensäure und Uvitinsäure, die abfiltrirt und durch Destillation mit Wasser von einander getrennt werden. Die Destillation wird so lange, unter mehrmaliger Erneuerung des Wassers, fortgesetzt, bis sich im Kühlrohr keine Spur von Mesitylensäure mehr abscheidet und das Destillat nicht mehr sauer reagirt. In der Regel wird dieses nach $1^1/_2$ bis 2 tägiger Destillation erreicht. Die rückständige Flüssigkeit scheidet beim Erkalten die Uvitinsäure ab, welche höchstens noch eine Spur von Mesitylensäure enthält und nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol vollständig rein ist. Im Destillate ist nur Mesitylensäure, aber keine Spur von Uvitinsäure enthalten.

Die reine Uvitinsäure krystallisirt aus siedendem Wasser in farblosen feinen Nadeln, die zu verästelten Büscheln verwachsen sind; aus Alkohol scheidet sie sich in undeutlichen farblosen Krystallgruppen aus. Auch beim freiwilligen Verdunsten der alkoholischen Lösung bildeten sich keine gut ausgebildeten Krystallindividuen. Wird die heifse alkoholische Lösung mit Wasser bis zur Trübung versetzt, so scheidet sich die Säure als ein weifses krystallinisches Pulver ab. Sie ist in kaltem Wasser fast ganz unlöslich, in siedendem sehr schwer, in Alkohol und Aether leicht, aber doch weniger leicht löslich, als die Mesitylensäure. Sie schmilzt zwischen 287 und 288°, erstarrt bei 286° wieder krystallinisch und sublimirt bei höherer Temperatur, ohne sich zu schwärzen.

Finckh beschreibt die aus der Brenztraubensäure erhaltene Uvitinsäure als „ein weifses krystallinisches Pulver, welches sich sowohl in kaltem, als in heifsem Wasser nur wenig löst, demselben jedoch eine saure Reaction ertheilt. In Aether und Weingeist ist sie in reichlicher Menge löslich und scheidet sich daraus beim freiwilligen Verdunsten des Lösungsmittels in weifsen sternförmigen Krystallen ab. Zwischen zwei Uhrgläsern erhitzt schmilzt sie ohne sich zu schwärzen und sublimirt dabei unzersetzt, wenn sie nicht zu stark erhitzt wurde, in der Benzoësäure ähnlichen Blättchen. — Ihr Schmelzpunkt wurde zu 287° bestimmt, sie erstarrt nur wenige Grade darunter, bei 285° (uncorrigirt)."

Man sieht, dafs eine vollständigere Uebereinstimmung kaum möglich ist.

Die Analyse unserer Säure ergab die Formel $C^9H^8O^4$.

0,2475 Grm. der bei 100° getrockneten Säure gaben 0,5475 CO^2 = 0,1493 C und 0,1045 H^2O = 0,0116 H.

	Berechnet		Gefunden
C^9	108	60,00	60,32
H^8	8	4,44	4,68
O^4	64	35,56	—
	180	100,00.	

Uvitinsaures Baryum, Ba, $C^9H^6O^4 + H^2O$, wurde durch Kochen der freien Säure mit Wasser und kohlensaurem Baryum erhalten. Es krystallisirt in weifsen blumenkohlartigen Massen und ist in Wasser leicht löslich.

0,9926 Grm. des 48 Stunden über Schwefelsäure getrockneten Salzes verloren bei 160° 0,0535 H^2O und gaben 0,6995 $BaSO^4$ = 0,4113 Ba.

	Berechnet		Gefunden
$C^9H^6O^4$	178	53,41	—
Ba	137	41,14	41,44
H^2O	18	5,45	5,84
	333	100,00.	

Uvitinsaures Calcium, Ca, $C^9H^6O^4 + H^2O$, wurde durch Kochen der Säure mit Wasser und Kalkspathpulver erhalten. Es scheidet sich aus der heifsen Lösung beim Erkalten in hübschen kleinen silberglänzenden Krystallen ab, die in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heifsem leichter löslich sind.

0,103 Grm. des durch 48 stündiges Stehen neben Schwefelsäure getrockneten Salzes verloren bei 180° 0,0075 H^2O und gaben 0,024 CaO = 0,01714 Ca.

	Berechnet		Gefunden
$C^9H^6O^4$	178	75,43	—
Ca	40	16,95	16,64
H^2O	18	7,62	7,28
	236	100,00.	

Die Salze der Uvitinsäure sind von Finckh nicht genauer studirt worden. Ueber das Baryum- und Calciumsalz giebt er nur an, dafs sie in Wasser leicht lösliche, aber nur schwierig krystallisirende Verbindungen sind.

Uvitinsaures Kalium, $K^2, C^9H^6O^4$, wurde durch Wechselzersetzung des Barymsalzes mit schwefelsaurem Kalium und Abdampfen der Lösung dargestellt und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Es krystallisirt aus Alkohol in hübschen, glänzenden und durchsichtigen Krystallen. In Wasser löst es sich sehr leicht, in Alkohol schwieriger.

0,2775 Grm. des bei 150° getrockneten Salzes gaben 0,19 K^2SO^4 = 0,08519 K.

	Berechnet		Gefunden
$C^9H^6O^4$	178	69,48	—
K^2	78,2	30,52	30,68
	256,2	100,00.	

Uvitinsaures Silber, $Ag^2, C^9H^6O^4$. — Fügt man zu der wässerigen Lösung eines uvitinsauren Salzes salpetersaures Silber, so scheidet sich ein rein weifser, flockiger, voluminöser Niederschlag ab, der sich am Lichte und beim Kochen mit Wasser kaum färbt. Das Salz ist in kaltem Wasser fast ganz unlöslich, in siedendem schwer löslich und krystallisirt beim Erkalten der siedend gesättigten Lösung in farblosen verästelten Krystallgruppen. Beim Glühen hinterlafst es ein sehr compactes Silber.

I. 0,279 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,278 CO^2 = 0,07582 C und 0,049 H^2O = 0,00544 H.

II. 0,295 Grm. gaben 0,295 CO^2 = 0,08045 C und 0,05 H^2O = 0,00555 H.

III. 0,2765 Grm. gaben 0,151 Ag.

	Berechnet		Gefunden		
			I.	II.	III
C^9	108	27,41	27,18	27,27	—
H^6	6	1,52	1,95	1,88	-
Ag^2	216	54,82	—	—	54,61
O^4	64	16,25	—	—	
	394	100,00.			

Das Silbersalz ist das einzige von Finckh näher untersuchte und analysirte Salz der Uvitinsäure aus Brenztrauben-

säure. Er beschreibt es als „in kaltem Wasser nur schwierig löslich, leichter in kochendem und schwärzt sich dem Licht ausgesetzt nur langsam. Es krystallisirt aus der wässerigen Lösung in seideglänzenden Nadeln, welche kein Krystallwasser enthalten.“

Diese Beschreibung stimmt, wie man sieht, mit unseren Beobachtungen vollständig überein.

Uvitinsaures Kupfer, Cu, $C^9H^6O^4$. — Die neutrale Lösung der Uvitinsäure in Ammoniak giebt auf Zusatz von Kupfervitriollösung einen hellblauen, voluminösen, auch in siedendem Wasser fast vollständig unlöslichen Niederschlag.

I. 0,317 Grm. des bei 150° getrockneten Salzes gaben 0,518 CO^2 = 0,14127 C und 0,079 H^2O = 0,00877 H.

II 0,3075 Grm gaben 0,102 CuO = 0,08145 Cu.

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C^9	108	44,74	44,56	—
H^6	6	2,49	2,76	—
Cu	63,4	26,26	—	26,48
O^4	64	26,51	—	—
	241,4	100,00.		

Uvitinsaures Blei. — Salpetersaures Blei erzeugt in der neutralen Lösung des Ammoniumsalzes einen voluminösen weifsen Niederschlag, der in kaltem Wasser unlöslich, in siedendem Wasser schwer löslich ist und daraus in feinen farblosen Nadeln krystallisirt.

Uvitinsaures Eisen. — Voluminöser hellbrauner, in kaltem und heifsem Wasser unlöslicher Niederschlag, den Eisenchlorid in der Lösung eines uvitinsauren Salzes erzeugt.

Uvitinsaures Zink. — Zinkvitriol giebt in der neutralen Lösung des Ammoniumsalzes einen voluminösen, weifsen, in Wasser unlöslichen, in Ammoniak leicht löslichen Niederschlag.

Nach Finckh wird die Lösung des uvitinsauren Ammoniums durch Zinkvitriol nicht gefällt. Da in allen anderen Punkten vollständige Uebereinstimmung von Finckh's Säure mit der unserigen stattfindet, so halten wir es für wahrscheinlich, dafs diese Angabe von Finckh auf einem Irrthum beruht. Vielleicht war die von ihm benutzte Lösung des Ammoniumsalzes sehr verdünnt und enthielt etwas überschüssiges Ammoniak.

Uvitinsäure-Aethyläther, $(C^2H^5)^2C^9H^6O^4$. — Die Lösung der Uvitinsäure in absolutem Alkohol wurde mit trockenem Salzsäuregas gesättigt und darauf am aufwärts gerichteten Kühler ungefähr eine halbe Stunde erwärmt. Nach dem Erkalten schied sich auf Wasserzusatz der Aether in schwach gelb gefärbten Oeltropfen ab, die während des Abfiltrirens erstarrten. Nach dem Waschen mit Wasser und kohlensaurem Natrium wurde er in wenig Alkohol gelöst. Diese Lösung hinterliefs beim freiwilligen Verdunsten ein dickes, fast farbloses Oel, welches erst nach längerem Stehen bei niedriger Temperatur zu einer strahlig-krystallinischen Masse erstarrte.

0,3535 Grm. gaben 0,8565 CO^2 = 0,23359 C und 0,2193 H^2O = 0,02431 H.

	Berechnet		Gefunden
C^{13}	156	66,10	66,07
H^{16}	16	6,78	6,89
O^4	64	27,12	—
	236	100,00.	

Der reine Uvitinsäureäther bildet farblose, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether in jedem Verhältnifs lösliche Krystalle, die bei 35° schmelzen und sehr grofse Neigung haben, flüssig zu bleiben.

Verhalten der Uvitinsäure bei der Oxydation. — Durch mehrstündiges Erhitzen mit einem Gemisch von 2 Theilen

Baryt bestand." Dieser Niederschlag von „oxalsaurem Baryt" scheint indefs nicht analysirt zu sein, und es ist in der ganzen Abhandlung auf diesen Niederschlag nicht weiter Rücksicht genommen. Bedenkt man nun, dafs das trimesinsaure Baryum die gröfste Aehnlichkeit mit dem oxalsauren zeigt, und dafs auch die freie Trimesinsäure bei oberflächlicher Prüfung, namentlich wenn man nur kleine Quantitäten unter Händen hat, leicht mit der Oxalsäure verwechselt werden kann, so drängt sich von selbst die Vermuthung auf, dafs das, was Finckh für oxalsaures Baryum hielt, im Wesentlichen trimesinsaures Baryum gewesen sei.

Da Baeyer das Studium der Uvitinsäure und der Vorgänge bei ihrer Bildung jetzt wieder aufgenommen hat, so wird es sich bald herausstellen, ob und in wie weit diese Vermuthung richtig ist.

Trimesinsäure.

In Betreff der Darstellung, der Reinigung und der Eigenschaften dieser Säure haben wir den früheren Mittheilungen des Einen von uns Nichts hinzuzufügen. Sie gehört zu den durch ihre Eigenschaften am Besten characterisirten organischen Säuren, und namentlich machen die Eigenschaften mehrerer ihrer Salze es möglich, noch Spuren der Säure mit grofser Schärfe zu erkennen und nachzuweisen.

Neutrales trimesinsaures Natrium, $Na^3, C^9H^3O^6$. — Wurde durch genaues Neutralisiren der heifsen wässerigen Lösung von Trimesinsäure mit kohlensaurem Natrium erhalten. Das Salz ist in Wasser sehr leicht löslich und scheidet sich erst aus der sehr weit concentrirten Lösung in undeutlich krystallinischen Massen ab. In Alkohol ist es fast ganz unlöslich und wird dadurch aus der wässerigen Lösung in voluminösen farblosen Flocken gefällt.

0,3485 Grm. des bei 150° getrockneten Salzes gaben 0,2635 Na^2SO^4 = 0,08535 Na.

	Berechnet		Gefunden
$C^9H^3O^6$	207	75,00	—
Na^3	69	25,00	24,91
	276	100,00.	

Saures trimesinsaures Natrium, Na, $C^9H^5O^6$. — Sehr characteristisches Salz. Versetzt man eine ziemlich verdünnte warme Lösung von Trimesinsäure nach und nach in sehr kleinen Mengen mit kohlensaurem Natrium, so erfüllt sich bald die ganze Flüssigkeit mit glänzenden Blättchen von diesem Salz, die sich auf Zusatz von mehr kohlensaurem Natrium leicht wieder lösen. In reinem Zustande erhält man das Salz sehr leicht, wenn man in einer warmen Lösung von Trimesinsäure die theoretisch erforderliche Menge von wasserfreiem kohlensaurem Natrium auflöst. Wenn die Lösung nicht gar zu verdünnt war, scheidet sich beim Erkalten der bei weitem gröfste Theil der Säure in Form dieses Salzes aus. Es krystallisirt in prachtvollen glänzenden Blättchen, ist in kaltem Wasser schwer, in heifsem leichter, aber, wie aus den obigen Versuchen hervorgeht, doch noch weniger leicht, als die freie Trimesinsäure, löslich.

0,2785 Grm. des bei 160° getrockneten Salzes gaben 0,083 Na^2SO^4 = 0,0269 Na.

	Berechnet		Gefunden
$C^9H^5O^6$	209	90,09	
Na	23	9,91	9,69
	232	100,00.	

Saures trimesinsaures Kalium, K, $C^9H^5O^6$, wurde wie das vorige Salz dargestellt. Es krystallisirt in prachtvoll glänzenden, büschelförmig vereinigten Nadeln, und ist wie das saure Natriumsalz in kaltem Wasser schwer, in heifsem leichter löslich.

0,25 Grm des bei 160° getrockneten Salzes gaben 0,079 K^2SO^4 = 0,05915 K.

	Berechnet		Gefunden
$C^9H^5O^6$	209	84,25	—
K	39,1	15,75	15,62
	248,1	100,00.	

Das *neutrale Kaliumsalz* ist in Wasser leicht löslich.

Neutrales trimesinsaures Baryum ist schon in der ersten Abhandlung beschrieben worden.

Saures trimesinsaures Baryum, $Ba\,2(C^9H^5O^6) + 4\,H^2O$, ist ebenfalls ein die Trimesinsäure sehr schön characterisirendes Salz. Es scheidet sich in haarfeinen langen glänzenden Nadeln ab, wenn man eine verdünnte heifse Lösung von freier Trimesinsäure mit Chlorbaryum versetzt und erkalten läfst. Es ist in kaltem Wasser wenig, in siedendem leichter löslich.

I. 0,1605 Grm. des durch 48stündiges Stehen über Schwefelsäure getrockneten Salzes verloren beim Erhitzen auf 180° 0,018 H^2O.

	Berechnet		Gefunden
$Ba\,2(C^9H^5O^6)$	555	88,52	—
$4\,H^2O$	72	11,48	11,21
	627	100,00.	

II. 0,1435 Grm. des bei 180° getrockneten Salzes gaben 0,0595 $BaSO^4$ = 0,0350 Ba.

	Berechnet		Gefunden
$2\,(C^9H^5O^6)$	418	75,32	—
Ba	137	24,68	24,39
	555	100,00.	

Neutrales trimesinsaures Calcium, $Ca^3\,(C^9H^3O^6)^2 + H^2O$. — Wurde durch Kochen der Trimesinsäurelösung mit Kalkspathpulver bis zur neutralen Reaction erhalten. Das Filtrat lieferte erst, wenn es ziemlich weit concentrirt war, beim Erkalten farblose warzige Krystallaggregate des Calciumsalzes.

Einmal abgeschieden löst sich das Salz in kaltem Wasser nur schwierig wieder auf, in heifsem Wasser aber ist es ziemlich leicht löslich. Chlorcalcium giebt in der mäfsig concentrirten Lösung des neutralen Ammoniumsalzes keinen Niederschlag.

0,1945 Grm. des durch zweitägiges Stehen über Schwefelsäure getrockneten Salzes verloren bei 160° 0,0065 Wasser und gaben 0,141 $CaSO^4$ = 0,0415 Ca.

	Berechnet		Gefunden
2 ($C^9H^3O^6$)	414	75,00	—
Ca^3	120	21,74	21,34
H^2O	18	3,26	3,34
	552	100,00.	

Trimesinsaures Zink, $Zn^3(C^9H^3O^6)^2 + 2H^2O$. — Fügt man zu einer nicht zu concentrirten heifsen Lösung des neutralen trimesinsauren Natriums eine Lösung von schwefelsaurem Zink, so tritt nur eine geringe Trübung ein; nach einiger Zeit aber scheidet sich das Zinksalz in harten, prachtvoll glänzenden, durchsichtigen dicken Prismen ab, die in kaltem Wasser fast ganz unlöslich, in heifsem sehr schwer löslich sind.

I. 0,339 Grm. des zwei Tage neben Schwefelsäure getrockneten Salzes verloren bei 190° 0,021 H^2O und gaben 0,1304 ZnO = 0,1047 Zn.

	Berechnet		Gefunden
2 ($C^9H^3O^6$)	414	64,13	
Zn^3	195,6	30,30	30,88
2 H^2O	36	5,57	6,19
	645,6	100,00.	

II. 0,257 Grm. des wasserfreien Salzes gaben 0,338 CO^2 = 0,09218 C und 0,0225 H^2O = 0,0025 H.

	Berechnet		Gefunden
C^{18}	216	35,43	35,86
H^6	6	0,98	0,97
Zn^3	195,6	32,09	—
O^{12}	192	31,50	—
	609,6	100,00.	

Trimesinsaures Eisen ist ein amorpher hellbrauner, in Wasser unlöslicher Niederschlag, den Eisenchlorid in der Lösung des neutralen Natriumsalzes erzeugt.

Trimesinsaures Nickel. — Versetzt man eine verdünnte Lösung des neutralen Natriumsalzes mit schwefelsaurem Nickel, so bleibt sie anfänglich ganz klar, nach längerem Stehen aber krystallisirt daraus das Nickelsalz in hübschen, büschelförmig vereinigten grünen Nadeln. Es ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heifsem leichter löslich.

Trimesinsaures Kupfer, $Cu^3(C^9H^3O^6)^2$. — Hellblauer volumınöser Niederschlag, den Kupfervitriollösung in der verdunnten Lösung des neutralen Natriumsalzes erzeugt. In kaltem Wasser unlöslich, in siedendem etwas löslich.

Das uber Schwefelsäure getrocknete Salz enthielt 1 Mol. H^2O.

I. 0,292 Grm. gaben 0,1115 CuO = 0,08908 Cu.

II. 0,451 Grm. verloren bei 160° 0,014 H^2O.

	Berechnet		Gefunden
$2(C^9H^3O^6)$	414	66,54	—
Cu^3	190,2	30,57	30,49
H^2O	18	2,89	3,10
	622,2	100,00.	

III. 0,2 Grm. des bei 160° getrockneten Salzes gaben 0,2625 CO^2 = 0,07159 C und 0,0145 H^2O = 0,00161 H.

IV. 0,352 Grm. gaben 0,456 CO^2 = 0,1245 C und 0,0325 H^2O = 0,00361 H.

	Berechnet		Gefunden	
			III.	IV.
C^{18}	216	35,75	35,79	35,39
H^6	6	0,99	0,80	1,02
Cu^3	190,2	31,48	—	—
O^{12}	192	31,78	—	—
	604,2	100,00.		

Trimesinsaures Blei. — Auf Zusatz von salpetersaurem Blei zu der Lösung des neutralen Natriumsalzes scheidet sich ein weifser voluminöser, in kaltem Wasser unlöslicher, in siedendem Wasser etwas löslicher Niederschlag ab.

Durch schwefelsaures Magnesium und schwefelsaures Mangan wird die Lösung des neutralen Natriumsalzes auch nach längerem Stehen nicht getrübt.

Trimesinsäure-Aethyläther, $(C^2H^5)^3C^9H^3O^6$. — Die Lösung der Trimesinsäure in absolutem Alkohol wurde mit Salzsäuregas gesättigt und darauf einige Zeit am aufwärts gerichteten Kühler im Wasserbade erwärmt. Beim Erkalten und namentlich auf Zusatz von Wasser schied sich der Aether in Krystallen ab. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wurde er gereinigt.

I. 0,2085 Grm. gaben 0,458 CO^2 = 0,1249 C und 0,117 H^2O = 0,013 H.

II. 0,2195 Grm. gaben 0,4895 CO^2 = 0,1335 C und 0,132 H^2O = 0,0146 H.

	Berechnet		Gefunden I.	Gefunden II.
C^{15}	180	61,22	61,37	60,82
H^{18}	18	6,12	6,89	6,65
O^6	96	32,66	—	—
	294	100,00.		

Der Trimesinsäureäther krystallisirt aus Alkohol in zolllangen seideglänzenden Prismen, die bei 129° schmelzen. Er ist in Wasser unlöslich, in siedendem Alkohol und Aether weniger löslich.

Zersetzung der Trimesinsäure beim Erhitzen mit Kalk. Ein inniges Gemenge von 1 Theil Trimesinsäure und 5 Thl. gebranntem Kalk wurde aus einer Kochflasche der Destillation unterworfen. Erst bei sehr hoher Temperatur machte sich eine Zersetzung bemerkbar. Es destillirte ein schwach gelblich gefärbtes Oel über und im Hals der Kochflasche

setzten sich lange voluminöse Nadeln ab. Diese waren ein Gemenge mehrerer organischer Säuren, zu deren Trennung die geringe Quantität nicht ausreichte. Das flüssige Destillat wurde mit Wasser und etwas kohlensaurem Natrium geschüttelt, mit Chlorcalcium entwässert und darauf über etwas Natrium rectificirt. Es begann bei etwas unter 80° zu sieden und war bei 85° vollständig überdestillirt. Das Destillat war vollkommen farblos und besafs den characteristischen angenehmen Geruch des reinen Benzols; aber es gelang uns nicht, dasselbe durch Abkühlen zum Erstarren zu bringen. Wir haben uns jedoch auf eine andere Weise überzeugt, dafs dieses Destillat nahezu reines Benzol ist, und dafs das Erstarrren desselben nur durch das Vorhandensein einer kleinen Menge einer niedriger siedenden Flüssigkeit verhindert wird. Eine sehr characteristische Eigenschaft des Benzols ist die, dafs es, tropfenweise in eine Mischung von sehr concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure eingetragen, schon in der Kälte vollständig in das prachtvoll krystallisirende Dinitrobenzol übergeht. Das Zersetzungsproduct der Trimesinsäure verhielt sich in dieser Hinsicht ganz genau wie reines Benzol. Es löste sich unter vorübergehender Dunkelfärbung leicht und vollständig in dem Säuregemisch auf, und als diese Lösung in Wasser gegossen wurde, schied sich ein fast farbloser Krystallbrei ab. Dieser wurde abfiltrirt, gewaschen, aus siedendem Alkohol umkrystallisirt und darauf analysirt.

0,1505 Grm. gaben 0,236 CO^2 = 0,06437 C und 0,0345 H^2O = 0,00383 H.

	Berechnet		Gefunden
C^6	72	42,85	42,77
H^4	4	2,38	2,54
2 (NO^2)	92	54,77	—
	168	100,00.	

Die Verbindung besafs demnach genau die Zusammensetzung des Dinitrobenzols, und diesem glich sie auch in allen ihren Eigenschaften vollständig. Wir haben sie mit reinem, auf dieselbe Weise aus gewöhnlichem Benzol bereiteten Dinitrobenzol sehr sorgfältig verglichen, konnten aber keine Verschiedenheiten wahrnehmen. Beide Verbindungen krystallisirten aus Alkohol in denselben langen nadelförmigen Krystallen, und schmolzen, in Haarröhrchen neben einander an demselben Thermometer befestigt, völlig gleichzeitig bei 85 bis 86°.

Die beträchtliche Ausbeute an Dinitrobenzol und der Umstand, dafs dieses sofort in chemisch reinem Zustande erhalten wurde, machen es unzweifelhaft, dafs das flüssige Zersetzungsproduct der Trimesinsäure aus nahezu reinem Benzol besteht, und dafs demnach diese Zersetzung nach der Gleichung

$$C^9H^6O^6 = C^6H^6 + 3\,CO^2$$

verläuft.

Diese Zersetzung aber ist von erhöhtem wissenschaftlichem Interesse. Einerseits ist sie nämlich der Schlufsstein zu der Brücke, auf welcher man von den einfachsten Verbindungen der Fettkörpergruppe zu den Verbindungen der aromatischen Gruppe gelangen kann, denn das Benzol ist die Muttersubstanz für die letztere Gruppe und aus ihm lassen sich fast alle einzelnen Glieder derselben durch glatte Synthesen darstellen. Das Benzol aus der Trimesinsäure aber ist ein Derivat des Acetons, und alle Operationen, mittelst derer man vom Aceton bis zum Benzol gelangt, sind wirkliche, mit Gleichungen zu verfolgende und zum gröfsten Theil glatt verlaufende chemische Reactionen.

Andererseits aber wird durch diese Zersetzung die Constitution des Mesitylens und seiner Abkommlinge in das hellste Licht gestellt. Die Trimesinsäure mufs danach ein wirkliches

Benzolderivat und zwar ein Benzol sein, in welchem drei Wasserstoffatome durch 3 Atome Carboxyl CO.HO ersetzt sind. Daraus aber folgt wieder, dafs das Mesitylen ein wirkliches Trimethylbenzol ist, und dafs den Hauptgliedern der Mesitylenreihe die folgenden Constitutionsformeln zukommen :

$$C^6H^3\begin{cases}CH^3\\CH^3\\CH^3\end{cases} \quad C^6H^3\begin{cases}CH^3\\CH^3\\CO.HO\end{cases} \quad C^6H^3\begin{cases}CH^3\\CO.HO\\CO.HO\end{cases} \quad C^6H^3\begin{cases}CO.HO\\CO.HO\\CO.HO\end{cases}$$

Mesitylen — Mesitylensäure — Uvitinsäure — Trimesinsäure.

Die Thatsache, dafs alle diese Verbindungen von dem gleich zusammengesetzten Pseudocumol (dem im Steinkohlentheer enthaltenen und durch Synthese darstellbaren Trimethylbenzol) und dessen Abkömmlingen verschieden sind, läfst sich, wie schon Baeyer und Kekulé ausführlich dargelegt haben, durch eine ungleiche relative Stellung der einzelnen, den Wasserstoff des Benzols ersetzenden Atomcomplexe erklären.

Göttingen, März 1868.

Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium zu Zürich.

VI. Ueber die Nitroprussidverbindungen;

von Dr. *W. Weith*, Privatdocent.

Die erste Notiz über die Einwirkung der Salpetersäure auf die Ferrocyanverbindungen verdanken wir Gmelin. Er beobachtete, dafs die dabei resultirende kaffeebraune Flüssigkeit mit alkalischen Schwefelmetallen zusammengebracht eine intensiv purpurrothe Färbung erzeuge. Es war indefs den

schönen Untersuchungen **Playfair's** vorbehalten, aus jenem Einwirkungsproduct eigenthümliche Körper — die Nitroprussidverbindungen — zu isoliren *). Seine zahlreichen Analysen führten ihn zur allgemeinen Formel $Fe_5C_{24}N_{15}O_3R_5$, die ihm jedoch selbst unwahrscheinlich erschien. Er nahm an, dafs diese Verbindungen zu betrachten seien als Ferrocyanmetalle, in welchen 3 Aeq. Cyan durch 3 Aeq. Stickoxydul (NO) vertreten seien.

Die einfachere Formel $Fe_5\left\{\begin{matrix}Cy_5\\NO\end{matrix}\right. + 2\,R$ hielt er für die wahrscheinlichere, obgleich seine Analysen für die erstere sprächen.

J. **Kyd** **), der kurz nachher das Nitroprussidnatrium nochmals analysirte, erhielt Zahlen, die mehr mit der einfacheren Formel **Playfair's** stimmen.

In seinem „Traité de chimie“ stellte dann später **Gerhardt** die jetzige Formel der Nitroprussidverbindungen auf, indem er annahm, dafs in der Ferridcyanwasserstoffsäure ein Atom Stickoxyd für ein Atom Cyanwasserstoff eintrete, und bezeichnete sie als Nitroferridcyanverbindungen.

Für die Annahme, dafs Stickoxyd in den Nitroprussidverbindungen enthalten sei, anstatt Stickoxydul, wie es die Formel **Playfair's** verlangt, sprach unter anderem auch die von **Overbeck** ***) beobachtete Thatsache, dafs eine Nitroprussidnatriumlösung im Sonnenlicht Stickoxyd entwickelt.

Die Formel **Gerhardt's** $\left.\begin{matrix}(C_2N)_5NO_2Fe_2\\Na_2\end{matrix}\right\}$ läfst jedoch viele Zersetzungen der Nitroprusside unerklärt, so dafs es nöthig war, dieselbe einer experimentellen Prüfung zu unterwerfen.

---

*) Diese Annalen LXXIV, 317.

**) Daselbst LXXIV, 340.

***) Pogg. Ann. LXXXVII, 110.

Nachdem ich die Resultate dieser Untersuchung schon theilweise veröffentlicht hatte *), ist inzwischen eine Abhandlung Hadow's **) erschienen, in welcher er, gestützt auf die Synthese des Nitroprussidnatriums aus Ferridcyannatrium und salpetrigsaurem Natron, den Nitroprussiden die Formel $Fe_2Cy_5NO_3R_2$ ertheilt, die unter Zugrundelegung der heutigen Atomgewichte die Gestalt $\left.\begin{matrix}Cy_{10}N_2\Theta_3Fe_2\\R_4\end{matrix}\right\}$ annehmen würde. Ich werde auf die Kritik derselben später zurückkommen.

Die grofsen Differenzen zwischen den einzelnen Analysen Playfair's und Kyd's (der gefundene Kohlenstoffgehalt schwankt oft um 1 pC., der Stickstoff sogar um beinahe 2 pC.) weisen schon darauf hin, dafs auf dem Wege der Verbrennung allein, wie auch Hadow bemerkt, die Formel dieser Verbindungen nicht festgestellt werden kann.

Es lag nahe, die Methode, die Rose ***) mit Erfolg zur Analyse anderer Cyanverbindungen benutzte, auch auf das Nitroprussidnatrium anzuwenden. Kocht man reines Nitroprussidnatrium, das durch Zerlegen von Nitroprussidkupfer mit Natronlauge und wiederholtes Umkrystallisiren erhalten worden ist, nach der angeführten Methode mit Quecksilberoxyd, so findet allerdings eine vollständige Zerlegung desselben statt. Die ganze Masse färbt sich unter Bildung von Quecksilberoxydul chocoladebraun, es bleibt Eisenoxyd zurück und in der abfiltrirten Lösung findet sich Cyanquecksilber neben salpetrigsaurem Quecksilberoxydul. Rose hat diese Bildung von Quecksilberoxydul ebenfalls und zwar bei den Ferrocyanverbindungen beobachtet; sie rührt daher, wie er gezeigt hat, dafs das in jenen Verbindungen im Oxydulzustande enthaltene Eisen sich mit dem Quecksilberoxyd

*) Vierteljahrsschrift der Zürcher naturforsch. Gesellschaft I, 1866.

**) Diese Annalen CXLI, 125.

***) Zeitschrift f. analyt. Chemie I, 288.

zu Eisenoxyd und Quecksilberoxydul umsetzt. Es liegt der Schlufs nahe, dafs die Nitroprusside das Eisen oder wenigstens einen Theil desselben ebenfalls im Oxydulzustande enthalten, dafs sie Ferrocyanverbindungen sein möchten. Zum Zwecke der quantitativen Bestimmung des Cyans im Nitroprussidnatrium ist diese Methode jedoch nicht anwendbar. Man erhält nämlich, selbst nach längerem Kochen, nie die ganze Menge des Cyans, oft nur sehr geringe Quantitäten. Bei drei in dieser Richtung angestellten Versuchen wurden nur 42,87, 28,35 und 3,85 pC. Cyan erhalten. — Es mufste daher von dieser Methode Abstand genommen werden; es ergab dagegen die folgende vollständig befriedigende Resultate.

Zerlegung des Nitroprussidnatriums durch Natriumhydrat.

Schon Playfair hatte beobachtet, dafs das Nitroprussidnatrium beim Kochen mit Natriumhydrat vollständig zerlegt werde, und dafs sich dabei salpetrigsaures Salz, Eisenoxyd und Ferrocyannatrium bilden. Er giebt noch an, Spuren von Natriumoxalat erhalten zu haben; es beruht die Entstehung dieses Körpers wahrscheinlich auf einer Verunreinigung seines Nitroprussidnatriums; ich konnte dasselbe wenigstens nie auffinden.

Um diese Umsetzung durch seine Formel ausdrücken zu können, mufste Playfair annehmen, dafs ein Theil des Stickstoffs des Stickoxyduls gasförmig entweiche, obgleich er selbst nicht angiebt, eine solche Gasentwickelung beobachtet zu haben. Ich habe ebenfalls eine solche nie bemerken können, sondern im Gegentheil gefunden, dafs sämmtlicher Stickstoff, der nicht als Cyan im Nitroprussidnatrium enthalten ist, in der Form von salpetrigsaurem Natron abgeschieden wird, wie später gezeigt werden soll.

Die Reaction verläuft sehr glatt und gewährt einen Einblick in die Constitution jener Verbindungen; ich habe sie

daher möglichst umfassend und vollständig zu verfolgen gesucht.

Es handelt sich hierbei wesentlich um die Beantwortung folgender Fragen :

1) Ist das durch Natriumhydrat als Oxyd abscheidbare Eisen im Nitroprussidnatrium im Oxydzustande enthalten, oder ist es erst durch spätere Oxydation von anfänglich gebildetem Oxydul entstanden?

2) In welchem Verhältnifs steht die abgeschiedene Eisenoxydmenge zu dem gebildeten Ferrocyannatrium und salpetrigsaurem Natron?

Zu 1) : Die Abscheidung von Eisenoxyd erfolgt auch dann, wenn man ausgekochte, vollständig luftfreie Lösungen anwendet. Es mufs daher, wenn das Eisen ursprünglich im Oxydzustande nicht vorhanden wäre, die Ursache der Oxydation in dem Nitroprussidnatrium selbst oder dessen Zersetzungsproducten gesucht werden. Nach der jetzigen Formel des Nitroprussidnatriums müfste bei der Zersetzung desselben durch Natriumhydrat die Bildung von Eisenoxyd von Gasentwickelung begleitet sein. Es würde zunächst Eisenoxydul gebildet, das sich dann auf Kosten des Sauerstoffs des Nitrits unter Bildung von $N\Theta$, $N_2\Theta$ oder N_2 oxydiren würde.

Die Zersetzung könnte nach einer der folgenden drei Gleichungen verlaufen :

$$A.\quad 6\left.\begin{matrix}(\Theta N)_5N\Theta Fe\\ Na_2\end{matrix}\right\} + 13\,\begin{matrix}Na\\ H\end{matrix}\Theta = 5\left.\begin{matrix}(\Theta N)_6Fe\\ Na_4\end{matrix}\right\} + 5\,\begin{matrix}Na\\ N\Theta\end{matrix}\Theta + \begin{matrix}Fe\\ H_3\end{matrix}\Theta_3 + 5\,\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\Theta + N\Theta.$$

Ein Gramm krystallisirtes Nitroprussidnatrium müfste hierbei 0,016778 Grm. = 12,49 CC. $N\Theta$ bei 0° und 760 MM. liefern.

$$B.\quad 24\left.\begin{matrix}(\Theta N)_5(N\Theta)Fe\\ Na_2\end{matrix}\right\} + 54\,\begin{matrix}Na\\ H\end{matrix}\Theta$$

$$= 20\left.\begin{matrix}(\Theta N)_6Fe\\ Na_4\end{matrix}\right\} + 4\,\begin{matrix}Fe\\ H_3\end{matrix}\Theta_3 + 22\,\begin{matrix}N\Theta\\ Na\end{matrix}\Theta + 21\,\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\Theta + N_2\Theta.$$

Bei dieser Bildung von Stickoxydul, die an und für sich unwahrscheinlich ist, müfste ein Gramm krystallisirtes Salz 0,006175 Grm. oder 3,15 CC. $N_2\Theta$ bei 0° und 760 MM. liefern.

$$\text{C.}\quad 36\left.\begin{matrix}(\Theta N)_5 N\Theta Fe\\ Na_2\end{matrix}\right\} + 32\,\begin{matrix}Na\\ H\end{matrix}\Theta$$

$$= 30\left.\begin{matrix}(\Theta N)_6 Fe\\ Na_4\end{matrix}\right\} + 6\,\begin{matrix}Fe\\ H_3\end{matrix}\Theta_3 + 34\,\begin{matrix}N\Theta\\ Na\end{matrix}\Theta + 32\,\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\Theta + \left.\begin{matrix}N\\ N\end{matrix}\right\}.$$

Die aus ein Gramm Nitroprussidnatrium entwickelte Gasmenge müfste danach 0,00261 Grm. oder 2,08 CC. N_2 bei 0° und 760 MM. betragen

Es läfst sich nun aber leicht zeigen, dafs eine Gasentwickelung bei der Zerlegung des Nitroprussidnatriums durch Natriumhydrat nicht stattfindet. Versetzt man eine Lösung von Nitroprussidnatrium von 95° mit einer Lösung von Natriumhydrat von derselben Temperatur, so tritt momentane Abscheidung von Eisenoxyd ein, ohne dafs sich eine Spur von Gas entwickelt, wenn man auch die Flüssigkeit längere Zeit auf derselben Temperatur erhält. Dieser Versuch wurde sehr häufig und stets mit demselben Erfolge wiederholt.

Um indessen einen ganz absolut überzeugenden Nachweis von dem Nichteintreten einer Gasentwickelung zu geben, wurde ein Kolben, der die Nitroprussidnatriumlösung enthielt, einerseits mit einer überschüssigen und ausgekochte Natronlauge enthaltenden Pipette, anderseits mit einem Gasleitungsrohre, das unter Quecksilber mündete, in luftdichte Verbindung gesetzt. Durch anhaltendes Kochen wurde die Luft aus der Nitroprussidnatriumlösung vollständig ausgetrieben. Darauf wurde ohne Aenderung des Apparates die Natronlauge aus der Pipette zugelassen und wieder längere Zeit gekocht unter Condensation der Wasserdämpfe in einem über die Gasleitungsröhre gehaltenen, mit Quecksilber gefüllten Cylinder. Bei Anwendung von 5 Grm. Nitroprussidnatrium wurde auf diese Weise selbst nach sehr langem

Kochen wohl eine beträchtliche Menge von Wasser in das Rohr übergetrieben, aber keine Spur von Gas konnte in demselben bemerkt werden. — Bei einem zweiten Versuche unter genau denselben Bedingungen zeigte sich eine geringe Menge von geruchlosem Gas (weniger als 0,1 CC.), wahrscheinlich von noch beigemengter Luft herrührend. — Nach dem Erkalten stieg das Quecksilber zurück, so dafs der ganze Raum von Flüssigkeit erfüllt war.

Bei einem weiteren Versuche wurden die beim Kochen von Nitroprussidnatrium mit Natronlauge entwickelten Dämpfe durch eine Eisenvitriollösung geleitet; sie blieb vollkommen klar, es war keine Spur von Stickoxyd entstanden.

Nach obigen Berechnungen hätten 5 Grm. des Salzes liefern sollen :

$N\Theta$	62,45 CC.	bei 0^0 und 760^{mm} *)
$N_2\Theta$	15,65 „	
N_2	10,40 „	

*) Man könnte vielleicht versucht sein zu glauben, das Stickoxyd entwickele sich deshalb nicht, weil es in beim Kochen unzerlegbarer Verbindung mit Eisenoxyd sich abscheide, obgleich eine solche Annahme nach unserer Kenntnifs der Nitroxylverbindungen des Eisens sehr unwahrscheinlich wäre. Um auch diese Möglichkeit auszuschliefsen, wurde der beim Kochen abgeschiedene braungelbe Körper eingehend untersucht. Beim Lösen in Salzsäure entwickelt sich keine Spur von Gas, selbst beim Erwärmen nicht. Die Lösung verhielt sich wie reines wässeriges Eisenchlorid. Beim Erhitzen im Glasrohre gab er reines Wasser ab, ohne jegliche sonstige Gasentwickelung.

0,1557 durch Behandeln mit verdünnter Natronlauge erhalten und bei 105^0 getrocknet hinterliefsen beim Glühen 0,1331 Eisenoxyd. Es entspricht dies der Formel $Fe_2O_3 + 3H_2\Theta$. Berechnet Fe_2O_3 85,55, gefunden 85,49.

Es ist daher dasselbe Hydrat, das Wittstein (Graham-Otto Bd. II, S. 795) von genau dergleichen dichter Beschaffenheit erhielt, als er gewöhnliches Eisenoxydhydrat längere Zeit unter Wasser aufbewahrte.

Beim Kochen mit concentrirter Natronlauge bleibt ein anderes Hydrat zurück. 0,7435 Grm. gaben 0,0755 $H_2\Theta$ und 0,6682 Fe_2O_3, entsprechend der Formel $2Fe_2\Theta_3 + H_2\Theta$, berechnet Fe_2O_3 89,88, gefunden 89,87.

d. h. Gasmengen, die unbedingt nicht hätten übersehen werden können.

Es bleibt nur noch eine Erklärungsweise für das Auftreten von Eisenoxyd, unter der Annahme, dafs in dem Nitroprussidnatrium das durch Natriumhydrat abscheidbare Eisen im Oxydulzustande enthalten sei. Es könnte nämlich nach der Gleichung :

$$6 \left.\begin{matrix}(\text{ЄN})_5\text{NΘFe}\\ \text{Na}_2\end{matrix}\right\} + 14 \begin{matrix}\text{Na}\\ \text{H}\end{matrix}\Theta = 5 \left.\begin{matrix}(\text{ЄN})_6\text{Fe}\\ \text{Na}_4\end{matrix}\right\} + \text{FeΘ} + 6 \begin{matrix}\text{NΘ}\\ \text{Na}\end{matrix}\Theta + 7 \begin{matrix}\text{H}\\ \text{H}\end{matrix}\Theta$$

zunächst Eisenoxydul entstehen, das dann, unter Reducirung des salpetrigsauren Salzes zu Ammoniak, sich weiter oxydire.

Um auch diese Annahme zu prüfen, wurden in zwei Versuchen 2 bis 3 Grm. Nitroprussidnatrium anhaltend mit Natronlauge gekocht und die gebildeten Dämpfe in vorgelegte titrirte Säure geleitet. Es zeigte sich nach dem Zurücktitriren, dafs nicht die geringste Quantität Säure gesättigt worden war — es war keine Spur von Ammoniak entstanden.

Aus allen diesen Versuchen geht hervor, dafs das durch Alkalihydrate aus dem Nitroprussidnatrium abscheidbare Eisen im *Oxyd*zustande in demselben von vornherein vorhanden ist. Ich werde später weitere Beweise für die Richtigkeit dieser Thatsache beibringen.

Zu 2) : In welchem Verhältnifs steht das durch Natriumhydrat abscheidbare Eisen zu dem gebildeten Ferrocyannatrium und salpetrigsauren Natron ? Zur Zersetzung des Nitroprussidnatriums kocht man dasselbe so lange mit Natriumhydrat, bis die Anfangs goldgelbe Farbe verschwunden ist, und trennt von dem ausgeschiedenen Eisenoxyd durch Filtration. In der alkalischen Lösung fällt man alsdann das gebildete Ferrocyannatrium mit Silbernitrat aus. Das gefällte Ferrocyansilber wird nach dem Auswaschen durch Behandeln mit sehr verdünnter Salpetersäure von dem mitgefallenen Silberoxyd be-

freit und in bei 100° getrocknetem Zustande gewogen. Die von dem Ferrocyansilber abfiltrirte Flüssigkeit wird alsdann, nach der Methode von S. Feldhaus *), zur Bestimmung der salpetrigen Säure mit Kaliumpermanganat titrirt.

I. 0,5282 Grm. bei 100° getrocknetes Nitroprussidnatrium gaben beim Kochen mit Natronlauge 0,0237 Grm. Fe_2O_3, entsprechend 3,14 pC. Fe.

II. 0,4621 Grm. gaben 0,0215 Grm. Fe_2O_3, durch Natriumhydrat abscheidbar, entsprechend 3,26 pC. Fe. Beim Kochen mit Quecksilberoxyd konnten aus dem Filtrat noch 0,1060 Grm. Fe_2O_3 = 16,06 pC. Fe abgeschieden werden.

III. 0,3757 Grm. gaben durch Natriumhydrat 0,0174 Grm. Fe_2O_3, entsprechend 3,24 pC. Fe, und 0,6951 Grm. Ferrocyansilber, entsprechend 16,08 pC. Fe und 44,84 pC. CN. Diese 0,6951 Grm. Ferrocyansilber hinterließen beim Glühen 0,5545 Grm. Rückstand = 79,77 pC. Reines Ferrocyansilber hätte 79,50 pC. hinterlassen sollen. Die abfiltrirte Flüssigkeit entfärbte 23,9 CC. Chamäleon (Titer 106,8 CC. = 10 CC. Normaloxalsäure), entsprechend 8,89 pC. NΘ im Nitroprussidnatrium.

---

*) Zeitschrift für analyt. Chemie Bd. I, S. 426. Obgleich diese Methode nach den Angaben von Feldhaus durchaus befriedigende Resultate liefert, wurde dennoch, um ganz sicher zu gehen, eine Urprüfung derselben vorgenommen. Durch Fällen einer concentrirten Lösung von Kaliumnitrit mit Silbernitrat und wiederholtes Umkrystallisiren wurde vollständig reines Silbernitrit dargestellt; dasselbe ergab 70,07, 70,14, 70,07 pC. Ag. Die Formel verlangt 70,13 pC. Ag. — Mit diesem Salz wurden folgende Titrationen ausgeführt:

1) 0,2803 Grm. in 320 CC. $H_2Θ$ gelöst entfärbten 29,45 CC. Chamäleon (Titer 40,7 CC. auf 0,28 Grm. Fe), entsprechend 29,69 pC. $NΘ_2$.

2) 0,5016 Grm. in 650 CC. gelöst entfärbten 52,60 Chamäleon von demselben Titer, entsprechend 29,62 pC. $NΘ_2$.

3) 0,4840 Grm. in 600 CC. $H_2Θ$ gelöst entfärbten 51,4 CC. Chamäleon von dem Titer 40,9, entsprechend 29,86 pC. $NΘ_2$.

4) 0,2629 Grm. in 300 CC. $H_2Θ$ entfärbten 278 CC. Chamäleon von dem Titer 40,9, entsprechend 29,72 pC. $NΘ_2$. Die Formel $AgNΘ_2$ verlangt 29,87 pC. $NΘ_2$. Die Uebereinstimmung der gefundenen Mengen mit der berechneten ist groß genug, um jeden Zweifel über die Anwendbarkeit dieser Methode zu beseitigen.

IV. 0,4720 Grm. gaben mit Natriumhydrat 0,0244 Fe_2O_3 = 3,60 pC. Fe und 0,8765 Grm. Ferrocyansilber = 16,15 pC. Fe und 44,98 pC. ϾN. Sie hinterließen beim Glühen 0,6980 Grm. Rückstand = 79,60 pC., berechnet 79,50 pC.

V. 0,3496 Grm. gaben mit Natriumhydrat 0,0163 Grm. Fe_2O_3 = 3,25 pC. Fe. Die vom Ferrocyansilber abfiltrirte Flüssigkeit entfärbte 22,9 CC. Chamäleon (Titer 106,8 = 10 CC. Normaloxalsäure), entsprechend 9,19 pC. NΘ.

VI. 2,0172 Grm. gaben 0,1033 Grm. Fe_2O_3 durch NaHΘ, entsprechend 3,58 pC. Fe. Nach Ausfällen des Ferrocyansilbers wurde die Flüssigkeit auf 600 CC. verdünnt. 100 CC. der Lösung entfärbten 21,8 CC. Chamäleon (vom Titer 10,7); 21,9 CC.; 22,0; Mittel 21,9 CC., entsprechend 9,12 pC. NΘ.

VII. 3,7984 Grm. wurden mit Natriumhydrat zerlegt und nach dem Abscheiden des Eisenoxyds und Ferrocyansilbers die Flüssigkeit auf 1000 CC. verdünnt. 50 CC. entfärbten 8,9 CC. Chamäleon (vom Titer 40,8 CC. = 0,28 Grm. Fe). 50 CC. entfärbten 9,05 CC. Chamäleon von demselben Titer. Mittel 8,97 CC., entsprechend 8,68 pC. NΘ.

VIII. 0,3345 Grm. entfärbten, nach dem Zerlegen mit Natriumhydrat und Entfernen des Eisenoxyds und des Ferrocyansilbers, 16,1 CC. Chamäleon (vom Titer 40,8 = 0,28 Grm. Fe), entsprechend 8,70 pC. NΘ.

Wie man aus diesen Belegen ersieht, verhält sich die durch Alkalien aus dem Nitroprussidnatrium abscheidbare Eisenmenge zu der, welche im auftretenden Ferrocyannatrium enthalten ist, wie 1 : 5. Die Gerhardt'sche Formel $\left.\begin{matrix}(ϾN)_5FeNΘ \\ Na_2\end{matrix}\right\}$ kann diese Zersetzung, namentlich das Auftreten von Eisenoxyd ohne Gasentwickelung oder Bildung von Ammoniak, durchaus nicht erklären. Ueberdieſs verlangt sie u. A. einen weit gröſseren Gehalt an NΘ, als wirklich gefunden wurde. Jene Formel verlangt 10,07 pC. NΘ, während ich im Mittel nur 8,86 pC. fand.

Die leichte Substituirbarkeit der Gruppe NΘ *) durch

*) $NΘ + 2\,{}^{Na}_{H}Θ = {}^{H}_{H}Θ + {}^{NΘ}_{Na}Θ + Na$. Die Zersetzung des Nitroprussidnatriums gelingt ebenfalls vollständig schon beim Kochen mit Natriumcarbonat.

positive Metalle (K, Na u. s. w.), der gleichzeitige Austausch von Oxydeisen gegen Natrium, unter Bildung von Ferrocyannatrium, lassen uns in den Nitroprussiden eigentliche Ferrocyanverbindungen erkennen, in welchen nicht Cyan, nach der bisherigen Annahme, sondern Metall durch die Gruppe $N\Theta$ vertreten ist. Es enthalten dann diese Verbindungen noch gleichzeitig 1 Atom Eisen, in derselben Form wie es im Berlinerblau enthalten ist, als Oxydeisen.

Nach dieser Zersetzung mufs man das Nitroprussidnatrium betrachten als polymeres — fünffaches — Ferrocyannatrium, in welchem 5 Atome Natrium durch 5 $(N\Theta)$ und drei weitere Natriumatome durch ein Atom $\overset{'''}{Fe}$ vertreten sind.

Seine Formel wäre dann in krystallisirtem Zustande

$$\left.\begin{matrix}[(\Theta N)_6\overset{''}{Fe}]_5\\ (N\Theta)_5\overset{'''}{Fe}Na_{12}\end{matrix}\right\} + 10\,H_2\Theta.$$

	berechnet	gefunden I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
$(\Theta N)_{30}$	45,29	—	—	44,84	44,98	—	—	—	—
Fe_5	16,28	—	16,06	16,08	16,15	—	—	—	—
Na_{12}	16,02	—	—	—	—	—	—	—	—
$\overset{'''}{Fe}$	3,25	3,14	3,26	3,24	3,60	3,25	3,58	—	—
$(N\Theta)_5$	8,72	—	—	8,89	—	9,19	9,12	8,68	8,70
$10\,H_2\Theta$	10,44	—	—	—	—	—	—	—	—
	100,00.								

Die Zersetzung durch Natriumhydrat würde dann nach folgender Gleichnng verlaufen :

$$\left.\begin{matrix}[(\Theta N)_6\overset{''}{Fe}]_5\\ (N\Theta)_5\overset{'''}{Fe}Na_{12}\end{matrix}\right\}^{*)} + 13\,\begin{matrix}Na\\H\end{matrix}\Theta = 5\,\left.\begin{matrix}(\Theta N)_6Fe\\ Na_4\end{matrix}\right\} + 5\,\left.\begin{matrix}N\Theta\\ Na\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}\overset{'''}{Fe}\\ H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3 + 5\,\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Theta$$

---

*) Unter der Annahme, dafs das Oxydeisen quadrivalent sei und nur zu je zwei Atomen ($Fe_2{}^{VI}$ = 112) in Verbindungen auftrete, müfste diese Formel natürlich verdoppelt werden.

Wie oben erwähnt, nimmt Hadow in dem Nitroprussidnatrium nicht die Gruppe $N\Theta$, sondern die Gruppe $N_2\Theta_3(2 \times NO_3)$ *) an. Wollte man mit Hülfe seiner Formel die Zersetzung des Nitroprussidnatriums durch Natriumhydrat erklären, so wäre dieselbe nur nach den beiden folgenden Gleichungen denkbar :

$$\text{I.}\quad 6\,\begin{matrix}(\Theta N)_{10}N_2\Theta_3Fe_2 \\ Na_4\end{matrix}\Big\} + 28\,\begin{matrix}Na \\ H\end{matrix}\Big\}\Theta$$

$$= 10\,\begin{matrix}(\Theta N)_6Fe \\ Na_4\end{matrix}\Big\} + Fe_2\Theta_3 + 12\,\begin{matrix}N\Theta \\ Na\end{matrix}\Big\}\Theta + 14\,\begin{matrix}H \\ H\end{matrix}\Big\}\Theta + \Theta_5.$$

$$\text{II.}\quad 6\,\begin{matrix}(\Theta N)_{10}N_2\Theta_3Fe_2 \\ Na_4\end{matrix}\Big\} + 28\,\begin{matrix}Na \\ H\end{matrix}\Big\}\Theta$$

$$= 10\,\begin{matrix}(\Theta N)_6Fe \\ Na_4\end{matrix}\Big\} + Fe_2\Theta_3 + 14\,H_2\Theta + 7\,\begin{matrix}N\Theta \\ Na\end{matrix}\Big\}\Theta + 5\,\begin{matrix}N\Theta_2 \\ Na\end{matrix}\Big\}\Theta$$

Es wäre auch noch die Entstehung von Ferridcyannatrium nach dieser Formel nach der Gleichung :

$$6\,\begin{matrix}(\Theta N)_{10}N_2\Theta_3Fe_2 \\ Na_4\end{matrix}\Big\} + 18\,\begin{matrix}Na \\ H\end{matrix}\Big\}\Theta$$

$$= Fe_2\Theta_3 + 12\,\begin{matrix}N\Theta \\ Na\end{matrix}\Big\}\Theta + 10\,\begin{matrix}(\Theta N)_6Fe \\ Na_3\end{matrix}\Big\} + 9\,H_2\Theta$$

möglich. Dafs Ferridcyannatrium nicht entsteht, beweisen aufser der qualitativen Reaction die Bestimmungen III. bis IV. des Rückstandes, den der Silberniederschlag des Einwirkungsproductes beim Glühen hinterliefs.

Nach der Gleichung I. müfste Sauerstoff entstehen — es müfste bei der Reaction Gasentwickelung eintreten —, eine Erscheinung, die, wie ich nachgewiesen habe, nicht statthat. Aber ebensowenig stimmt die Gleichung II. mit den beobachteten Thatsachen. Nach ihr würde der überschüssige Sauerstoff zur Oxydation von salpetrigsaurem zu salpetersaurem Salze verwandt werden. Es hätte alsdann nur so viel Natriumnitrit gebildet werden können, als 5,71 pC. $N\Theta$ entspricht, während in der That weit mehr, einer Menge von 8,86 pC. $N\Theta$ entsprechend, gefunden worden ist.

*) O = 8.

Ich habe mich indessen auch noch durch directen Versuch davon überzeugt, dafs bei jener Reaction keine Salpetersäure gebildet wird. Eine abgewogene Menge Nitroprussidnatrium wurde bis zur vollständigen Zersetzung mit Natronlauge gekocht. Dann wurde in die alkalische Flüssigkeit ein Gemisch von Zink und Eisenspähnen gebracht, um die Oxydationsstufen des Stickstoffs in Ammoniak zu überführen. Nach mehrstündigem Destilliren unter Einleitung der Dämpfe in titrirte Säure wurde das gebildete Ammoniak bestimmt. Wäre Salpetersäure vorhanden gewesen, so hätte natürlich mehr Ammoniak entstehen müssen, als der gefundenen Menge von salpetriger Säure entspricht.

0,8449 Grm. Nitroprussidnatrium lieferten 0,03799 NH_3, entsprechend 4,81 pC

Die Formel von Gerhardt verlangt 5,70 pC.

Die Formel von Hadow verlangt 5,55 pC.

Die von mir aufgestellte verlangt 4,93 pC.

Es wird somit bei der Einwirkung von Natriumhydrat auf Nitroprussidnatrium keine Salpetersäure gebildet, und sämmtlicher Stickstoff, der nicht als Cyan darin enthalten ist, tritt bei dieser Reaction in Form von salpetrigsaurem Salze aus.

Nach einer Beobachtung von Herrn Prof. Städeler *) wird bei dem Kochen von Nitroprussidnatrium mit Natrium-

*) Privatmittheilung an Herrn Prof. Wislicenus. Ich kann diese Beobachtung Städeler's vollständig bestätigen. Hadow erklärt, dafs bei dieser Reaction Ferridcyannatrium entstehe, und führt sie mit als Stütze für die Richtigkeit seiner Formel an. Diese Angabe ist vollständig unrichtig. Versetzt man das Reactionsproduct mit Kupfersulfat, so erhält man nur Ferrocyankupfer, das beim Zerlegen mit Kaliumhydrat und Ausfällen der erhaltenen Lösung mit Eisenchlorid Berlinerblau liefert. In dem Filtrat von letzterem ist durch Eisenvitriol u. s. w. auch keine Spur einer Ferridcyanverbindung nachzuweisen.

hydrat kein Eisenoxyd abgeschieden, wenn gleichzeitig Cyankalium in gewisser Menge zugesetzt wird. — Man könnte versucht sein, diese Thatsache zu Gunsten der älteren Formel zu deuten. Sie würde dann darauf beruhen, dafs das Eisenoxydul, das sich abscheiden sollte, durch Cyankalium direct in Ferrocyankalium verwandelt wird. Es müfste aber alsdann, da keine Eisenoxydabscheidung stattfindet, um $^1/_5$ mehr salpetrigsaures Salz gefunden werden, als bei der Abwesenheit von Cyankalium, da ja die ältere Formel das auftretende Eisenoxyd als auf Kosten der Nitrite oxydirtes Eisenoxydul betrachten mufs. Ein solches Plus von salpetrigsauren Salzen findet sich aber nicht, wie nachfolgende Belege zeigen. Anderseits läfst sich aber frisch gefälltes Eisenoxyd nach Versuchen von Professor Wislicenus leicht zum grofsen Theile durch Kochen mit Cyankalium in alkalischer Lösung in Ferrocyankalium verwandeln. Das Nichtauftreten von Eisenoxyd bei der Einwirkung von Natriumhydrat und Cyankalium auf Nitroprussidnatrium ist demnach durchaus kein Beweis für die Nichtexistenz von Oxydeisen im Nitroprussidnatrium. Ich habe diese Reaction auch quantitativ verfolgt. Durch Einleiten von Blausäure, in alkoholische Kalilösung wurde reines Cyankalium dargestellt (es ergab die Analyse 39,89 pC. Cy; KCy verlangt 39,87 pC.). Mit demselben wurde eine Lösung hergestellt, in welcher der Cyankaliumgehalt durch Titration nochmals festgestellt wurde.

Wäre die Formel $(\mathrm{\Theta N})_5\mathrm{N\Theta}\begin{matrix}\mathrm{Fe}\\ \mathrm{Na_2}\end{matrix}$ des Nitroprussidnatriums richtig, so müfste bei der Anwendung gleicher Molecule Nitroprussidnatrium und Cyankalium, beim Kochen mit Natriumhydrat keine Abscheidung von Eisenoxyd eintreten.

Genau in den diesem Verhältnisse entsprechenden Zahlen wurde nachfolgender Versuch angestellt. 2,0526 Grm. Nitro-

prussidnatrium wurden in Wasser gelöst und mit 22 CC. Cyankaliumlösung versetzt (berechnet 0,44775 Grm. KCy = 21,67 CC.). Nach Zufügen von Natriumhydrat und Erhitzen trat schon vor dem Sieden Trübung der Flüssigkeit ein und es setzten sich Flocken von Eisenoxyd ab. Nach Entfernung derselben und der Abscheidung der Ferrocyanverbindungen wurde in der Flüssigkeit die gebildete Nitritmenge bestimmt. Sie ergab sich auf NO berechnet zu 0,1761 Grm. = 8,56 pC.

Es hatte also bei Anwendung der genau entsprechenden Menge von Cyankalium weder eine Aufhebung der Abscheidung von Eisenoxyd, noch eine Vermehrung der Quantität der Nitrite stattgefunden, wie diefs nach der älteren Formel durchaus hätte geschehen müssen.

Unter Zugrundelegung der von mir aufgestellten Formel müfsten 2 Molecule Nitroprussidnatrium 1 Molecul Fe_2O_3 liefern, das sich mit Cyankalium unter Bildung von Ferrocyankalium und Kaliumcyanat umsetzen würde nach der Gleichung :

$$Fe_2O_3 + 13\,KCN + 2\,H_2O = 2\left.\begin{matrix}(CN)_6Fe\\ Na_4\end{matrix}\right\} + KCNO + 4\,KHO.$$

Es müfste alsdann bei Anwendung von 13 Mol. Cyankalium auf 2 Mol. Nitroprussidnatrium durch Kochen mit Natriumhydrat keine Eisenoxydabscheidung mehr stattfinden. Genau in demselben Verhältnifs stehen die angewandten Quantitäten von Nitroprussidnatrium und Cyankalium bei folgendem Versuche.

1,4191 Grm. Nitroprussidnatrium und 0,8462 Grm. KCN wurden in wässeriger Lösung mit $NaHO$ gekocht. Selbst nach längerem Sieden blieb die Flüssigkeit vollkommen klar, es entstand keine Spur von Eisenoxyd. Die Nitritmenge wurde nach angegebener Methode bestimmt; sie betrug 0,12847 Grm. = 8,69 pC. NO.

Die Formel $\left.\begin{matrix}[(CN)_6Fe]_5\\ (NO)_6\overset{''}{Fe}Na_{12}\end{matrix}\right\} + 10\,H_2O$ verlangt 8,72 pC.

Die Formel $\left.\begin{matrix}(CN)_5NOFe\\Na_2\end{matrix}\right\} + 2\,H_2O$ verlangt 10,07 pC.

Nachstehend stelle ich zur Vergleichung die von mir erhaltenen Resultate,, auf Elemente berechnet, mit den Ergebnissen der Analysen von Playfair und Kyd zusammen. Zur Vervollständigung habe ich noch eine directe Eisen- und Natriumbestimmung durch Zerlegen des Nitroprussidnatriums mit Schwefelsäure ausgeführt.

0,6810 Grm. lieferten 0,1893 Eisenoxyd, entsprechend 19,45 pC. Fe, und 0,3349 Grm. Natriumsulfat, entsprechend 15,92 pC. Na.

		Mittelwerthe		
	berechnet	Playfair	Kyd	Weith
C_{30}	20,90	19,98	20,82	20,75
N_{36}	28,45	28,28	29,35	28,44
Fe_6	19,51	19,63	19,70	19,42
Na_{12}	16,02	15,84	15,42	15,92
H_{20}	1,19	1,42	1,32	—
O_{15}	13,93	—	—	—
	100,00.			

Zur Controle meiner Formel habe ich aufserdem noch eine Analyse des Nitroprussidkupfers vorgenommen. Dasselbe war durch Fällen von reiner Nitroprussidnatriumlösung mit Kupfersulfat und Trocknen bei 100° erhalten worden.

Aus den Analysen Playfair's läfst sich für dasselbe die Formel $\left.\begin{matrix}[(CN)_6\overset{''}{Fe}]_5\\(NO)_5\overset{'''}{Fe}Cu_6\end{matrix}\right\} + H_2O$ berechnen.

0,2843 Grm. gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd 0,2257 CO_2 und 0,0053 H_2O.

0,5391 Grm. lieferten nach dem Zerlegen mit Schwefelsäure 0,155 CuO und 0,1564 Fe_2O_3.

	berechnet	gefunden Playfair	Weith
C_{30}	21,69	21,35	21,65
N_{35}	29,52	29,86-31,12	—
Fe_{6}	20,24	20,51	20,31
Cu_{6}	22,65	22,79	22,95
H_{6}	0,13	0,31	0,21
O_{6}	5,77	—	—
	100,00.		

Das Nitroprussidkupfer verhält sich dem Kaliumhydrat gegenüber vollständig dem Nitroprussidnatrium analog. Das mit dem Ferrocyan in Verbindung stehende Cu, Fe und NO wird in Form von Oxyd, resp. Hydrat und Salz abgeschieden, während sich gleichzeitig Ferrocyannatrium erzeugt. Etwas, wenn auch sehr wenig, Kupfer bleibt indeſs immer in Form von Cyankupfer-Cyankalium in Lösung, während etwas mehr Fe_2O_3 abgeschieden wird, als der Formel entspricht.

Verhalten des Nitroprussidnatriums gegen Natriumamalgam.

Zink und Salzsäure wirken, wie schon Playfair gezeigt hat, auf Nitroprussidnatrium nicht. Eben so scheinen nach meinen Versuchen Zinn und Salzsäure ohne erhebliche Einwirkung auf dasselbe zu sein. Bringt man dagegen Nitroprussidnatrium in wässeriger Lösung mit Natriumamalgam zusammen, so tritt sofort lebhafte Reaction ein, die Flüssigkeit nimmt unter Erwärmen eine dunkle Farbe an, ohne daſs Gasentwickelung eintritt. Nach kurzer Zeit scheidet sich ein Theil des Eisens in Form von gelbrothem Oxyd *) ab (1,5 bis

*) Das hierbei ausgeschiedene Eisenoxyd hat genau dieselbe Eigenschaft, wie das beim Behandeln des Nitroprussidnatriums mit Natriumhydrat erhaltene; es läſst sich darin keine Spur von Oxydul nachweisen. Dieses Auftreten von Eisenoxyd in Gegenwart eines

2 pC.) und die Flüssigkeit färbt sich goldgelb. Sobald kein Nitroprussidnatrium mehr in der Lösung ist, unterbricht man die Einwirkung, man erhält dann durch Alkohol einen beträchtlichen gelben krystallinischen Niederschlag. Mäfsigt man die Reaction durch Einstellen des Gefäfses in Eis, so erhält man fast kein Eisenoxyd. — Früher glaubte ich jenen Körper durch Umkrystallisiren aus Alkohol reinigen zu können. Ich erhielt in der That farblose Krystalle, für die ich aus meinen Analysen die Formel $C_6N_5H_3Fe_2Na_4 + 10\,H_2O$ fand. Jene Formel, die ich mit Vorbehalt in einer Notiz *) aufstellte, habe ich durch spätere Versuche nicht bestätigt gefunden. Es sind nämlich die farblosen Krystalle ein Zersetzungsproduct der ursprünglichen Verbindung. Der durch Alkohol erhaltene gelbe krystallinische Niederschlag ist aufserordentlich leicht veränderlich. Schon nach wenigen Stunden zersetzt sich seine wässerige Lösung in der Kälte. Es entweicht Ammoniak, die Flüssigkeit trübt sich unter Abscheidung von Eisenoxyd und zuletzt ist die ganze Flüssigkeit in eine Lösung von Ferrocyannatrium übergegangen.

Die oben erwähnten farblosen Krystalle waren Ferrocyannatrium **) mit einer nur geringen Beimengung des ur-

---

reducirenden Mittels ist ein neuer Beweis für die Richtigkeit der oben aufgestellten Formel. Durch Versuche habe ich mich überzeugt, dafs man aus gemischten Lösungen von Eisenvitriol und Kaliumnitrit nach dem Zusammenbringen mit Natriumamalgam nie Eisenoxyd erhält. Es entstehen dunkelgrüne oder schwarze Niederschläge, die beim Auflösen in Salzsäure Stickoxyd entwickeln und deren Lösung die intensivsten Eisenoxydulreactionen giebt. Sulfocyankalium gab mir eine schwachrothe Färbung; wahrscheinlich wurden durch spätere Oxydation an der Luft Spuren von Eisenoxyd gebildet.

*) Zeitschr. f. Chemie 1865, 625.

**) Das so erhaltene Ferrocyannatrium unterscheidet sich wesentlich von dem gewöhnlichen Salze $\left.\begin{matrix}(CN)_6Fe\\Na_4\end{matrix}\right\} + 12\,H_2O$. Während das

sprünglichen Productes. Vieler Versuche ungeachtet gelang es mir nicht, aus dem ersten Einwirkungsproduct reine Verbindungen darzustellen. Ich versuchte daher die Anwendung einer anderen Methode, die Anfangs bessere Resultate zu versprechen schien. Es wurde Natriumamalgam auf eine alkoholische Lösung von Nitroprussidnatrium einwirken lassen. Nach kurzer Zeit hatte sich ein beträchtlicher Niederschlag gebildet, der aus dem Einwirkungsproduct und einer Verbindung von Nitroprussidnatrium mit Natriumhydrat bestand, die in Alkohol unlöslich ist *). Eine Abscheidung von Eisenoxyd hatte nicht stattgefunden. Der Niederschlag wurde mit wenig Wasser aufgenommen, mit Essigsäure neutralisirt und durch Alkohol gefällt; Natriumacetat und Nitroprussidnatrium gingen in Lösung, während das Reductionsproduct sich in Form ölförmiger Tropfen abschied, die durch kein Mittel zum

letztere in Form von isometrischen gelben Krystallen anschiefst, stellt ersteres sehr lange Nadeln dar, die vollständig farblos sind und nach der Bestimmung des Herrn Prof. Kenngott dem klinorhombischen System angehören. Es zeigt sich gewöhnlich die Combination der vorherrschenden Längsflächen mit dem Prisma und der hinteren und vorderen Hemipyramide.

Unter dem Mikroscope bemerkt man in den Krystallen viele Blasen mit Flüssigkeitseinschlufs. Aufserdem zeigt dieses Salz einen bedeutend geringeren Wassergehalt, als das gewöhnliche. Wegen des mechanisch eingeschlossenen Wassers liefs sich das Krystallwasser nicht genau bestimmen; man kann nämlich ersteres selbst durch anhaltendes Pressen und Zerreiben nicht entfernen.

Ueber Schwefelsäure und beim Erhitzen auf 100° entweicht sämmtliches Wasser. Im Mittel vieler Bestimmungen ergab sich der Wassergehalt zu 36 pC. $\left.\begin{matrix}\mathrm{CN_6Fe}\\ \mathrm{Na_4}\end{matrix}\right\} + 9\,\mathrm{H_2O}$ verlangt 34,76 pC.

Man kann dieselbe Verbindung erhalten, wenn man eine wässerige Lösung von Ferrocyannatrium zum Sieden erhitzt und dann so lange Alkohol zusetzt, bis eben eine Trübung entsteht. Beim Erkalten krystallisirt dann das farblose Salz in oft mehrere Zoll langen Nadeln aus.

*) Siehe Playfair, diese Annalen LXXIV.

Krystallisiren zu bringen waren. Durch Zusammenbringen der Lösung derselben mit Kupfersulfat erhielt ich einen dunkelpurpurfarbigen Niederschlag, der, von verschiedenen Darstellungen herstammend, verschiedene Zusammensetzung zeigte.

Die Baryumverbindung, durch Zusammenbringen der concentrirten Lösung des Einwirkungsproductes mit concentrirter Chlorbaryumlösung erhalten, stellt einen hellgelben krystallinischen Niederschlag dar, der sich indessen so rasch verändert, dafs er beim blofsen Auswaschen und Trocknen über Schwefelsäure eine dunkelmoosgrüne Farbe annimmt. Zahlreicher Analysen ungeachtet konnte ich für denselben zu keiner bestimmten Formel gelangen.

Die Einwirkung des Natriumamalgams auf Nitroprussidnatrium verläuft in wässeriger Lösung anders, als in alkoholischer. Bei der ersteren wird wahrscheinlich das Nitroxyl in die Gruppe NH_2 verwandelt, bei der letzteren findet Entziehung von Nitroxyl und Substitution derselben durch Natrium statt. Die bei Einwirkung in wässeriger Lösung entstehenden Producte zeigen beinahe dasselbe Verhältnifs von Cyan zu Metall, wie das Nitroprussidnatrium, und sie entwickeln mit Alkalien beträchtliche Mengen von Ammoniak (2,5 pC. NH_3 ergab die wasserhaltende Natriumverbindung).

Ganz anders verhalten sich die Producte, die bei der Einwirkung in alkoholischer Lösung entstehen; sie enthalten weit mehr Metall als dem Verhältnifs zwischen Metall und Cyan im Nitroprussidnatrium entspricht, und entwickeln mit Alkalihydraten nur sehr geringe Quantitäten von NH_3 (0,1 bis 0,3 pC.). — Beide haben übrigens die typische Eigenschaft mit dem Nitroprussidnatrium gemein, durch Erhitzen mit Natronlauge unter Abscheidung von Eisenoxyd Ferrocyannatrium zu liefern. Wahrscheinlich laufen beide Processe, Entziehen von Nitroxyl und Substitution desselben durch

Natrium und Umwandlung von NΘ in NH_2, bei der Einwirkung des Natriumamalgams auf Nitroprussidnatrium parallel.

Eine Eigenschaft haben übrigens alle Reductionsproducte des Nitroprussidnatriums gemein : bringt man sie nämlich mit oxydirenden Substanzen zusammen, so erhält man eine undurchsichtige Flüssigkeit, die beim Verdünnen mit Wasser eine intensive, prachtvoll blaue oder violette Färbung zeigt, die fast genau dieselbe Nüance, wie die beim Zusammentreffen von Schwefelmetallen mit Nitroprussiden entstehende besitzt. Die Reaction ist so empfindlich, dafs wenige Milligramme der Baryumverbindung genügen, um einen halben Liter Wasser intensiv blau zu färben. Beim Zusammentreffen mit NH_3 und NH_4S verschwindet die Färbung sofort. Am Schönsten wird sie durch Chlorkalk und durch Kaliumnitrit und Schwefelsäure hervorgerufen. Salpetersäure erzeugt dieselbe nicht sofort, sondern erst beim Zusammentreffen mit Zink und vorausgegangener Bildung von salpetriger Säure.

Ganz anders verläuft die Einwirkung des Natriumamalgams in der Hitze. Man erhält dann direct die Zersetzungsproducte des in der Kälte sich bildenden Körpers, nämlich Ferrocyannatrium, Ammoniak und Eisenoxyd. Die Zersetzung ist dann der durch Natriumhydrat bewirkten ganz analog, und es wurde dieselbe auch zur Prüfung der Richtigkeit der oben aufgestellten Formel benutzt. Das Ammoniak wurde durch Einleiten in Normaloxalsäure, das Ferrocyannatrium durch Titration mit Chamäleon bestimmt.

1) 4,0721 Grm. gaben 0,1630 Fe_2O_3 = 4,02 pC. Fe_2O_3.

2) 2,2242 Grm. gaben so viel NH_3, dafs 6,2 CC. Normaloxalsäure gesättigt wurden, = 0,1064 Grm. NH_3 = 4,78 pC.

3) 4,2921 Grm. wurden nach Austreiben des Ammoniaks auf 1000 CC. gebracht. 100 CC. entfärbten 13,1, 13,2, 13,0 CC. Chamäleon (Titer 106 = 10 N. $\overline{O}$), entsprechend 87,86 pC. Ferrocyannatrium.

4) 5,1605 Grm. gaben 0,2390 NH_3 = 4,50 pC.

Die Lösung wurde auf 1000 CC. gebracht. 100 CC. entfärbten 15,9, 15,8 und 15,8 CC. Chamäleon (Titer 106), entsprechend 88,18 pC. Ferrocyannatrium.

Diese Zahlen stimmen vollständig mit den aus der Umsetzungsgleichung berechneten :

$$\left.\begin{matrix}[(\mathrm{CN})_6\overset{''}{\mathrm{Fe}}_5 \\ (\mathrm{NO})_5\overset{'''}{\mathrm{Fe}}\mathrm{Na}_{12}\end{matrix}\right\} + 3\,\mathrm{NaHO} + 5\,\mathrm{Na} + 25\,\mathrm{H}$$

$$= 5\left.\begin{matrix}(\mathrm{CN})_6\overset{'''}{\mathrm{Fe}} \\ \mathrm{Na}_4\end{matrix}\right\} + \begin{matrix}\overset{'''}{\mathrm{Fe}} \\ \mathrm{H}_3\end{matrix}\Big\}\mathrm{O}_3 + 5\,\mathrm{H}_2\mathrm{O} + 5\,\mathrm{NH}_3.$$

	berechnet	gefunden (im Mittel)
Cy_6FeNa_4	88,27	88,02
Fe_2O_3	4,06	4,02
NH_3	4,93	4,64.

Electrolyse des Nitroprussidnatriums. — Schlagdenhauffen *) unterwarf eine zweiprocentige Nitroprussidnatriumlösung der Electrolyse. Er erhielt am positiven Pole Berlinerblau und wahrscheinlich eine Ferrocyanverbindung. Als auftretende Gase bezeichnet er Wasserstoff, Sauerstoff und Kohlensäure. Stickoxyd fand er nicht, sofern dasselbe in Ammoniak übergehe. — Nach meinen Versuchen ist der Verlauf der Electrolyse je nach dem Concentrationsgrade der Lösung ein aufserordentlich verschiedener.

Bei Anwendung von vier Grove'schen Elementen und einer Concentration von 1 Theil Nitroprussidnatrium auf 6 Theile Wasser trat gleich Anfangs an beiden Polen Gasentwickelung auf, und zwar bildete sich am negativen Pole Ammoniak und Cyanammonium, während am positiven sich Stickoxyd entwickelte.

Als letzte Producte traten aufserdem am positiven Pole auf : Berlinerblau, Ferro- und Ferridcyanwasserstoff; am negativen Pole bildete sich Nitroprussideisen und eine Ver-

*) Jahresber. f. Chemie u. s. w. für 1863, S. 305.

bindung, die in allen ihren Eigenschaften und Reactionen mit dem Producte der Einwirkung von Natriumamalgam auf wässerige Nitroprussidnatriumlösung übereinstimmte.

Bei Anwendung einer Lösung von 1 Thl. Nitroprussidnatrium in 15 Thl. Wasser und unter sonst gleichen Bedingungen fand Anfangs am positiven Pol Abscheidung von Berlinerblau statt, während sich gleichzeitig ein Gemisch von Stickstoff und Sauerstoff entwickelte. — Am negativen Pol hatte sich braunes Nitroprussideisen abgeschieden, während sich selbst nach 30 Stunden keine Spur von Gas gebildet hatte. Nach Entfernung der festen Einwirkungsproducte trat dann am positiven Pol Stickoxyd, Ferro- und Ferridcyanwasserstoff auf, während sich am negativen Pol Ammoniak entwickelte und sich dieselbe Verbindung bildete, die bei der Einwirkung des Natriumamalgams auf Nitroprussidnatrium entstand.

Brom wirkt auf Nitroprussidnatrium bei Temperaturen bis zu 100° nicht ein. Beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre auf 120 bis 140° findet dagegen vollständige Zersetzung statt. Es bilden sich Gase, CO_2, HCy, in so beträchtlicher Menge, dafs sehr häufig das Rohr explodirt. Als Hauptproduct der Zersetzung wird stets, selbst bei grofsem Bromüberschufs, neben Bromnatrium ein brauner krystallinischer Körper gebildet, der seiner Zusammensetzung und allen seinen Eigenschaften nach Nitroprussideisen ist.

0,1852 Grm. desselben gaben 0,0992 Fe_2O_3, entsprechend 37,52 pC. Fe.

Nitroprussideisen verlangt 37,92 pC. und ist eine Oxyduleisenverbindung, die beim Zusammentreffen von Eisenoxydulsalzen mit Nitroprussidnatrium entsteht.

Eine angesäuerte wässerige Lösung von Nitroprussidnatrium färbt Jodkaliumstärkepapier intensiv blau. Durch diese Reaction hoffte ich ebenfalls die Reduction des Nitroprussidnatriums zu erreichen. Indessen wird in der Kälte beim Zusammentreffen von Nitroprussidnatrium mit Jodwasserstoff nur sehr wenig Jod abgeschieden. Beim gelinden Erwärmen findet dagegen vollständige Zersetzung statt.

Das Anfangs in reichlicher Menge sich abscheidende Jod wirkt selbst wieder ein. Es entsteht Jodcyan, Cyanwasserstoff und als Hauptproduct Nitroprussideisen.

Wird Nitroprussidnatrium für sich unter Luftabschlufs im bedeckten Tiegel erhitzt, so bleibt unter lebhafter Gasentwickelung eine dunkele Masse zurück, die an Wasser unter Zurücklassen von Eisenoxyd Ferrocyannatrium abgiebt. Die wässerige Lösung reagirt vollständig neutral, ist frei von Cyannatrium und enthält nur Ferrocyannatrium.

Cloëz und Guignet *) geben an, dafs das Kaliumpermanganat das Nitroprussidnatrium unter Salpetersäurebildung oxydire. Diese Reaction findet weder in neutraler, noch in saurer Lösung, noch beim Erhitzen statt. Dagegen wirken beide Körper leicht in alkalischer Lösung auf einander ein. Es entstehen dabei salpetersaure Salze und Ferridcyanverbindungen.

Synthese des Nitroprussidnatriums.

Die Annahme, dafs Nitroprussidnatrium durch Einwirkung von Stickoxyd auf Ferridcyanwasserstoff unter Austreten von Blausäure nach der Gleichung

---

*) Diese Annalen CVIII, 376.

$$\left.\begin{matrix}(ƟN)_6Fe\\H_3\end{matrix}\right\} + NƟ = \left.\begin{matrix}(ƟN)_5NƟFe\\H_2\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\ƟN\end{matrix}\right\}$$

entstehe, war der Hauptgrund für die Aufstellung der jetzt noch gebräuchlichen Formel des Nitroprussidnatriums. Durch die Untersuchungen Hadow's wird diese Annahme widerlegt, insofern er findet, dafs reines Stickoxyd nicht unter Bildung von Nitroprussiden auf Ferridcyanwasserstoff einwirkt.

Hadow zeigt dann, dafs man durch Einwirkung von salpetriger Säure oder salpetrigsaurem Natron und Essigsäure auf Ferridcyanverbindungen Nitroprusside erhalte. Auf Grund dieser Beobachtung nimmt er salpetrige Säure NO_3 ($N_2Ɵ_3$) in dem Nitroprussidnatrium an. Dafs diese Voraussetzung durchaus mit der thatsächlichen Zersetzung des Nitroprussidnatriums durch Natriumhydrat in Widerspruch steht, wurde oben gezeigt. Die einfachste, und auch von den Thatsachen vollständig bestätigte Erklärung dieser Reaction ist die, dafs salpetrige Säure in der Weise einwirkt, dafs sie den Ferro- oder Ferridcyanverbindungen Metall oder Wasserstoff entzieht, die in oxydirtem Zustande austreten, während an ihrer Stelle der Rest NƟ aufgenommen wird *). — Das Auftreten des Cyanwasserstoffs bei der Einwirkung der Salpetersäure oder salpetrigen auf Ferro- oder Ferridcyanüre ist durchaus kein Beweis für die Annahme, dafs die Nitroprusside durch Substitution von NƟ oder $N_2Ɵ_3$ für HCy in jenen Verbindungen entstehen. Die blofse Zusammensetzung der Ferro- und Ferridcyanüre im Vergleich zu der der Nitroprusside zeigt, dafs eine Entwickelung von Blausäure eintreten mufs. In ersteren ist das Verhältnifs von Cyan zu Eisen wie 6 : 1, in letzteren finden wir dagegen auf 6 Atome Cyan 1,2 At.

---

*) $Na + \begin{matrix}NƟ\\H\end{matrix}Ɵ = \begin{matrix}Na\\H\end{matrix}Ɵ + NƟ$ oder

$H + \begin{matrix}NƟ\\H\end{matrix}Ɵ = \begin{matrix}H\\H\end{matrix}Ɵ + NƟ.$

Eisen. Dieses Plus von Eisen kann aber bei der Einwirkung der Oxydationsstufen des Stickstoffs nur aus dem angewandten Ferro- oder Ferridcyanür genommen werden. Es mufs daher bei dieser Reaction von 6 angewandten Moleculen eines unter Bildung von HCy zerstört werden.

Die Synthese des Nitroprussidnatriums, die ich, ohne von der früheren Arbeit Hadow's Kenntnifs zu haben, ausführte, gründete sich auf die Umkehr der Zersetzung, die das Nitroprussidnatrium bei Behandlung mit Natriumhydrat erleidet. Bei dieser Reaction entstand Ferrocyannatrium, Eisenoxyd, sowie Kaliumnitrit, und es lag nahe, durch Zusammenbringen dieser Zersetzungsproducte Nitroprussidnatrium zu regeneriren. Die Reaction würde nach folgender Gleichung verlaufen :

$$10 \left.\begin{matrix}(\Theta N)_6\overset{''}{Fe}\\ H_4\end{matrix}\right\} + Fe_2\Theta_3 + 10\,\begin{matrix}N\Theta\\ H\end{matrix}\Theta = 2\left.\begin{matrix}[(\Theta N)_6\overset{''}{Fe}]_5\\ (N\Theta)_5\overset{'''}{Fe}H_{12}\end{matrix}\right\} + 13\,H_2\Theta$$

Der Versuch hat meine Voraussetzung vollständig bestätigt. Versetzt man eine verdünnte Lösung von Ferrocyannatrium und Kaliumnitrit mit stark verdünnter Schwefelsäure und Eisenchlorid, so löst sich der Anfangs entstandene Niederschlag von Berlinerblau sogleich nach dem Umschütteln wieder zu einer braunen Flüssigkeit auf. In diesem Stadium läfst sich in der Flüssigkeit noch viel Ferrocyannatrium nachweisen, so dafs jedenfalls Berlinerblau hätte gebildet bleiben müssen, wenn das Oxydeisen nicht in den Complex des Nitroprussidmoleculs eingetreten wäre.

Anfangs hatte sich in der Flüssigkeit etwas Ferridcyannatrium gebildet, das indessen im Verlaufe des Processes vollständig in Nitroprussidnatrium umgewandelt wurde. Nach dreitägigem Stehen liefsen sich in der Lösung weder Ferro- noch Ferridcyanverbindungen mehr nachweisen. Die Flüssigkeit wurde nach dem Entfernen einer unbedeutenden Quan-

tität von Berlinerblau annähernd mit Natriumcarbonat neutralisirt und dann durch Kupfersulfat gefällt. Das erhaltene Nitroprussidkupfer erwies sich als völlig rein und mit dem gewöhnlichen identisch. Aus 50 Grm. gelbem Blutlaugensalz wurden auf diese Weise 36 Grm. Nitroprussidkupfer, entsprechend 37,2 Grm. Nitroprussidnatrium erhalten, also annähernd die theoretische Menge, die 38,9 Grm. beträgt. Nach der früheren Methode wurde höchstens $^1/_6$ des angewandten Ferrocyankaliums in Form von Nitroprussidnatrium erhalten. Ueberhaupt sind nach der älteren Anschauungsweise, wegen des Entstehens von HCy, aus 50 Grm. Ferrocyankalium nur 35,8 Grm. Nitroprussidnatrium theoretisch möglich. Die ganze Reaction verläuft sehr glatt; aufser dem Berlinerblau treten höchstens noch sehr geringe Mengen von Cyanwasserstoff auf.

Das Verhalten des Nitroprussidnatriums gegen Quecksilberoxyd, seine Zersetzung durch Natriumhydrat unter Bildung von Ferrocyannatrium zeigt, dafs dasselbe vorwiegend Oxyduleisen enthält, dafs es eine Ferrocyanverbindung ist. Aber auch Oxydeisen müssen wir im Nitroprussidnatrium annehmen. Die Abscheidung von Eisenoxyd bei der Einwirkung von Natriumamalgam, bei der Zersetzung des Nitroprussidnatriums durch Natriumhydrat unter den angeführten Bedingungen sprechen unwiderleglich für diese Annahme. — Das Verhältnifs des durch Natriumhydrat abspaltbaren Oxydeisens zu dem fester gebundenen Oxyduleisen ist 1 : 5; wir müssen demnach mindestens 6 Atome Eisen in dem Nitroprussidnatrium annehmen. Es wäre dasselbe als polymeres fünffaches Ferrocyannatrium zu betrachten, in welchem 3 Atome Natrium durch ein trivalentes Eisenatom vertreten wären, während weitere 5 Atome Natrium durch 5 NO substituirt sind. Diese Annahme erklärt die Zersetzungen des Nitroprussidnatriums vollständig, und auch die mitgetheilte Synthese spricht für dieselbe. Durch Zuführung von Oxyd-

eisen und der Gruppe NΘ wird unter Entziehung von Metall Nitroprussidnatrium aus dem Ferrocyannatrium gebildet.

Von der Constitution des Nitroprussidmoleculs kann man sich vielleicht durch folgendes Schema Rechenschaft geben, worin Cfy die quadrivalente Gruppe Ferrocyan ([ЄN]$_6$Fe) bedeutet. Das Ferrocyan wäre dann durch Natrium, Nitroxyl und Oxydeisen gesättigt, während der Zusammenhang der fünf Ferrocyangruppen durch das Nitroxyl — das, nach unserer Kenntnifs von den Valenzen des Stickstoffs und Sauerstoffs, auch trivalent wirken kann — bedingt würde.

```
                                   Fe
                                   | \
 Na2           Na2                 Na2          Na2           Na2
 ||            ||                               |             |
 Cfy           Cfy                 Cfy          Cfy           Cfy
 |             |                                |             |
 NΘ—          —NΘ—                 NΘ—         —NΘ           —NΘ
```

Herr Prof. Dr. Wislicenus, in dessen Laboratorium ich vorliegende Untersuchung ausführte, hat mich im Verlaufe derselben vielfach mit Rath und That unterstützt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, demselben hiermit meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Zürich, Februar 1868.

Ueber substituirte Alkohole und Aldehyde;

von *F. Beilstein* und *A. Kuhlberg.*

Während man bereits eine grofse Anzahl von Substitutionsproducten der Säuren kennt, sind analoge Derivate der entsprechenden Alkohole und Aldehyde nur spärlich vertreten. Es giebt bis jetzt keine *gechlorten Aldehyde*, weil

bekanntlich letztere Körper beim Behandeln mit Chlor Säurechloride liefern, indem das Chlor nur auf den Wasserstoff der Gruppe COH in den Aldehyden wirkt. Das *Nitrobittermandelöl* wäre etwa der einzige hierher zu rechnende Körper. — Von den *Alkoholen* sind gar keine directen Substitutionsproducte bekannt, weil dieselben durch Chlor, Brom u. s. w. wie bekannt oxydirt werden. Nur der *salzsaure Glycoläther* $C_2H_5ClO = C_2H_4\left\{\begin{matrix}Cl\\HO\end{matrix}\right.$ kann als gechlorter Alkohol aufgefafst werden, weil derselbe, wie Lourenço gezeigt hat *), beim Behandeln mit Natriumamalgam wirklich in Weingeist übergeht. Im Folgenden theilen wir die Untersuchung einer Reihe von substituirten Alkoholen und Aldehyden mit, welche zu ihrer correspondirenden Säure in demselben engen Verhältnisse stehen, wie dieses von den normalen Repräsentanten dieser Körperklasse längst bekannt ist.

I. *Paranitrobenzylalkohol*, $p.C_6H_4(NO_2).CH_2HO$.

Schon früher **) wurde die Ansicht ausgesprochen, dafs das durch Lösen von Chlorbenzyl $C_6H_5.CH_2Cl$ in concentrirter Salpetersäure erhaltene *Nitrobenzylchlorid* $C_6H_4(NO_2).CH_2Cl$ als die Chlorverbindung eines nitrirten Benzylalkohols angesehen werden könne. Die Darstellung dieses Alkohols aus dem Chlorid ist aber umständlich und lästig; wir haben zu seiner Abscheidung einen einfacheren Weg eingeschlagen. Wir wollen übrigens bemerken, dafs essigsaures Silber nur sehr schwierig auf nitrirtes Benzylchlorid einwirkt.

1. *Essigsaures p-Nitrobenzyl*, $C_6H_4(NO_2).CH_2.C_2H_3O_2$. — Reines essigsaures Benzyl, wie man es leicht durch Behandeln von Benzylchlorid mit Kaliumacetat erhält, wird

*) Diese Annalen CXX, 92.

**) Diese Annalen CXXXIX, 338.

tropfenweise in gut gekühlte höchst concentrirte Salpetersäure gegossen. Sobald keine Einwirkung mehr zu bemerken ist, giefst man die Flüssigkeit in Eiswasser, filtrirt den sich abscheidenden Aether ab und reinigt ihn nach dem Waschen und Trocknen durch Umkrystallisiren aus Weingeist.

0,316 Grm. gaben 0,640 CO_2 und 0,137 H_2O.

	Berechnet		Gefunden
C_9	108	55,4	55,2
H_9	9	4,6	4,8
N	14	7,2	—
O_4	64	32,8	—
		100,0.	

Das essigsaure p-Nitrobenzyl bildet blafsgelbe lange Nadeln, die sich am Lichte färben. Es schmilzt bei 78°, löst sich leicht in heifsem Weingeist, wenig in kaltem. Durch Erhitzen mit Kalilauge im zugeschmolzenen Rohr auf 120° erleidet der Körper eine tiefere Zersetzung. Es wurde eine tiefbraune Lösung erhalten, aus der Säuren braune Flocken fällten. Nur durch Erhitzen mit Ammoniak auf höchstens 100° läfst sich der Aether glatt spalten. In der Hoffnung einen *Amidoalkohol* zu erhalten, haben wir den Nitroäther mit Zinn und Salzsäure behandelt. Die zinnfreie Lösung zersetzt sich aber selbst beim Eindampfen im Schwefelwasserstoffstrome unter Abscheidung brauner Flocken. Auch aus der filtrirten Lösung schieden sich beim Stehen Flocken aus. Noch weniger einladende Producte wurden erhalten beim Behandeln von nitrirtem Benzylchlorid mit Zinn und Salzsäure.

2. *Oxalsaures Benzyl*, $(C_7H_7)_2C_2O_4$. — Dieser Körper diente als Ausgangspunkt für die Darstellung des *oxalsauren p-Nitrobenzyls*. Man übergiefst trockenes oxalsaures Silber mit der äquivalenten Menge Chlorbenzyl und erwärmt gelinde. Sehr bald tritt eine heftige Reaction ein, die man durch Abkühlen mäfsigt. Sobald selbst bei längerem Erwärmen

keine Einwirkung mehr bemerklich ist, läfst man erkalten. Der Kolbeninhalt erstarrt zu einer steinharten Masse, die man wiederholt mit Weingeist auskocht. Die alkoholischen Flüssigkeiten erstarren beim Erkalten zu einem Krystallbrei, den man auf ein Filter bringt und trocknet. Zur weiteren Reinigung des gebildeten oxalsauren Benzyls schmilzt man dasselbe vorsichtig in einer Schale und läfst erkalten. Von der erstarrten Masse lassen sich leicht die letzten Antheile Wasser entfernen. Man bringt dann die festen Stücke des Aethers in eine Retorte und destillirt. Das Destillat braucht jetzt nur noch einmal aus viel Alkohol umkrystallisirt zu werden, um vollkommen reines oxalsaures Benzyl zu liefern.

1) 0,281 Grm. bei 70° getrocknet gaben 0,782 CO_2 und 0,1815 H_2O.

2) 0,418 gaben 1,0845 CO_2 und 0,196 H_2O.

	Berechnet		Gefunden	
			1)	2)
C_{16}	192	71,1	71,0	70,8
H_{14}	14	5,2	5,2	5,2
O_4	64	23,7	—	—
	270	100,0.		

Das oxalsaure Benzyl bildet prachtvolle glänzende blendend weifse Krystallschuppen. Es schmilzt bei 80°,5, ist in Wasser unlöslich, löst sich leicht in siedendem Alkohol, aber so gut wie gar nicht in kaltem. Selbst die verdünnteste alkoholische Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem Krystallbrei. Der Aether siedet nicht ganz ohne Zersetzung, doch läfst sich nur durch Destillation ein vollkommen reines Präparat erzielen. Wir haben vergebens versucht, das Product der Einwirkung von Chlorbenzyl auf oxalsaures Silber blofs durch Umkrystallisiren aus Weingeist zu reinigen. Selbst nach fünfmaligem Umkrystallisiren war das Präparat noch flockig. In Aether und Benzol ist oxalsaures Benzyl leicht

löslich. Mit Ammoniak in alkalischer Lösung behandelt zerfällt es in Benzylalkohol und Oxamid.

3. *Oxalsaures p-Nitrobenzyl*, $[C_7H_6(NO_2)]_2C_2O_4$, bildet sich beim Lösen von oxalsaurem Benzyl in höchst concentrirter Salpetersäure. Es liefert mit Ammoniak :

4. *Paranitrobenzylalkohol*, $C_6H_4(NO_2).CH_2HO$. — Man erhitzt essigsaures p-Nitrobenzyl mit wässerigem Ammoniak im zugeschmolzenen Rohr, im Wasserbade, bis die Oelschicht in der Siedehitze vollständig verschwunden ist. Ein zu starkes Erhitzen mufs vermieden werden, weil sich sonst viel eines braunen, in Aether, Alkohol und Säuren unlöslichen Körpers bildet. Eine kleine Menge dieses Körpers bildet sich zwar auch unter den eben angegebenen Verhältnissen, doch läfst sich der freie Alkohol davon durch Lösen in kochendem Wasser und Filtriren befreien. Beim Erkalten scheiden sich aus ammoniakalischen Flüssigkeiten Krystallnadeln aus, die man abfiltrirt und aus Wasser umkrystallisirt. Die Zersetzung erfolgt in bekannter Weise :

$$C_6H_4(NO_2).CH_2.C_2H_3O_2 + NH_3 = C_6H_4(NO_2).CH_2HO + C_2H_3ONH_2.$$

Das gebildete Acetamid bleibt im Ammoniak gelöst, geht aber zum gröfsten Theil schon im Rohr in Ammoniumacetat über.

0,185 Grm. gaben 0,370 CO_2 und 0,078 H_2O.

	Berechnet		Gefunden
C_7	84	54,9	54,6
H_7	7	4,6	4,7
N	14	9,1	—
O_3	48	31,4	—
	153	100,0.	

Paranitrobenzylalkohol bildet glänzende farblose feine Nadeln, die sich am Lichte färben. Er schmilzt bei 93°, ist in heifsem Wasser leicht löslich, wenig in kaltem. In ammoniakhaltigem Wasser löst er sich leichter als in reinem.

Wir bezeichnen den Alkohol als *Paranitrobenzylalkohol*, da er nicht der gewöhnlichen Nitrobenzoësäure entspricht, sondern der isomeren Paranitrobenzoësäure. Beim Behandeln mit Oxydationsmitteln geht er nämlich in letztere Säure über.

II. *Parachlorbenzylalkohol*, $C_6H_4Cl.CH_2HO$.

Man erhitzt essigsaures p-Chlorbenzyl mit Ammoniak im zugeschmolzenen Rohr auf 160°, bis die Oelschicht sich nicht mehr vermindert. Man öffnet dann das Rohr, wascht das Oel mit Wasser und läfst es mit Chlorcalciumstücken stehen. Das Oel erstarrt dann bald zu einer Krystallmasse, die man abprefst und durch Umkrystallisiren aus Wasser reinigt.

0,325 Grm. gaben 0,697 CO_2 und 0,1465 H_2O.

	Berechnet		Gefunden
C_7	84	59,0	58,5
H_7	7	4,9	5,0
Cl	35,5	24,9	—
O	16	11,2	—
	142,5	100,0.	

Parachlorbenzylalkohol bildet prachtvolle weifse Spiefse, die leicht eine Länge von 2 bis 3 Zoll erreichen. Er schmilzt bei 66°, siedet ohne Zersetzung, und ist überhaupt beständiger als der Paranitrobenzylalkohol. Er ist in siedendem Wasser nur wenig löslich, in kaltem fast gar nicht. Durch Oxydation geht er in *Parachlorbenzoësäure* über.

III. *Ueber einige Derivate des Parachlorbenzylalkohols*; von *E. Neuhof.*

Im *gechlorten Benzylchlorid*, $C_6H_4Cl.CH_2Cl$, kann das im Methyl stehende Chloratom leicht gegen andere Gruppen ausgetauscht werden. Am Raschesten wirken Kaliumsalze ein. So entsteht beim Behandeln mit Kaliumacetat essigsaures

p-Chlorbenzyl, mit Cyankalium das Nitril der Chloralpha-Toluylsäure, mit Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium das Mercaptan des p-Chlorbenzylalkohols u. s. w.

1. *Essigsaures p-Chlorbenzyl*, $C_6H_4Cl.CH_2C_2H_3O_2$, erhält man am Leichtesten durch anhaltendes Kochen von gechlortem Benzylchlorid mit einer Lösung von entwässertem Kaliumacetat in absolutem Alkohol. Sobald sich die Menge des abgeschiedenen Chlorkaliums nicht mehr vermehrt, destillirt man den Alkohol aus dem Wasserbade ab. Den Kolbeninhalt versetzt man nöthigenfalls mit etwas Wasser und hebt die ölige Schicht des gebildeten Essigäthers ab. Man trocknet über Chlorcalcium und reinigt durch Rectificiren. Der reine Aether siedet constant und ohne Zersetzung bei 240°.

0,2573 Grm. gaben 0,549 CO_2 und 0,1234 H_2O.

	Berechnet		Gefunden
C_9	108	58,5	58,2
H_9	9	4,9	5,3
Cl	35,5	19,3	—
O_2	32	17,3	—
	184,5	100,0.	

Essigsaures p-Chlorbenzyl ist eine farblose, angenehm aromatisch, fast wie essigsaures Benzyl riechende Flüssigkeit. Durch Erhitzen mit Ammoniak im zugeschmolzenen Rohr liefert es den freien p-Chlorbenzylalkohol.

Essigsaures Blei wird in alkoholischer Lösung langsam von gechlortem Benzylchlorid angegriffen. Auch beim Erhitzen des letzteren mit Silberacetat auf 150° tritt keineswegs, wie man es a priori vermuthen sollte, eine so rasche und vollständige Umsetzung ein, als beim Behandeln mit Kaliumacetat.

2. *Parachlorbenzyläthyläther*, $p.C_7H_6Cl.C_2H_5O$, entsteht nach Naquet *) durch Behandeln von gechlortem Benzyl-

*) Diese Annalen Supplementbd. II, 251.

chlorid mit alkoholischem Kali. Der Aether bildet sich auch durch Kochen von essigsaurem p-Chlorbenzyl mit alkoholischem Kali. Sobald die Flüssigkeit sich zu bräunen anfängt, unterbricht man das Kochen, destillirt den Weingeist aus dem Wasserbade ab und wascht das zurückbleibende Oel mit Wasser. Man trocknet über Chlorcalcium und reinigt durch Rectificiren. Die zwischen 215 und 220⁰ siedende Portion ist reiner p-Chlorbenzyläthyläther.

1) 0,1504 Grm. gaben 0,3497 CO_2 und 0,0859 H_2O.

2) 0,2597 Grm. gaben 0,2196 AgCl.

	Berechnet		Gefunden	
			1)	2)
C_9	108	63,3	63,4	—
H_{11}	11	6,5	6,3	—
Cl	35,5	20,8	—	20,9
O	16	9,4	—	—
		100,0.		

p-Chlorbenzyläthyläther ist eine schwere, angenehm süfslich riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit. Naquet giebt für sein Präparat denselben Siedepunkt an.

3. Das *Mercaptan des p-Chlorbenzylalkohols*, $C_6H_4Cl . CH_2HS$, ist die bereits früher*) beschriebene schön krystallisirte Substanz, die man leicht erhält, sobald man gechlortes Benzylchlorid mit einer alkoholischen Lösung von Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium längere Zeit kocht. Man verdünnt mit Wasser, hebt die bald erstarrende Oelschicht ab und krystallisirt die abgeprefsten Krystalle um. Man erhält sehr schöne glänzende Krystalle, die bei 84 bis 85⁰ schmelzen.

Parachlor-Alphatoluylsäure, $C_6H_4Cl . CH_2CO_2H$. — Erhitzt man gechlortes Benzylchlorid mit Cyankalium, so entsteht ein Nitril, das mit Kali gekocht in Ammoniak und Parachlor-Alphatoluylsäure zerfällt. Man hat :

*) Diese Annalen CXVI, 347.

$C_6H_4Cl.CH_2Cl + CNK = C_6H_4Cl.CH_2CN + KCl$ und
$C_6H_4Cl.CH_2CN + 2H_2O = C_6H_4Cl.CH_2CO_2H + NH_3$.

Wir nennen die Säure Parachlor-Alphatoluylsäure, um daran zu erinnern, dafs wir kein directes Substitutionsproduct der Alphatoluylsäure vor uns haben, sondern ein Derivat eines substituirten Kohlenwasserstoffs, wie Paranitrobenzoësäure sich vom Nitrotoluol und nicht von der Nitrobenzoësäure ableitet. In welcher Beziehung unsere Säure zu der durch directes Chloriren erhaltenen normalen Chlor-Alphatoluylsäure steht, mufs durch spätere Versuche erwiesen werden.

4. *Parachlor-Alphatoluylsäure*, $C_8H_7ClO_2$. — Man erhitzt gechlortes Benzylchlorid mit der genügenden Menge Cyankalium und Alkohol 5 bis 6 Stunden lang im zugeschmolzenen Rohr auf 120 bis 130°. Man filtrirt dann vom ausgeschiedenen Chlorkalium ab und destillirt den überschüssigen Alkohol aus dem Wasserbade ab. Es bleibt ein dunkles Oel zurück, vermuthlich das Nitril der p-Chlortoluylsäure, welches man mit Kaliumlauge kocht, bis keine Ammoniakentwickelung mehr bemerkbar ist. Die stark eingeengte Flüssigkeit fällt man mit Salzsäure und filtrirt nach einigem Stehen die sich zunächst ölig abscheidende, bald erstarrende Säure ab. Sie wird zur Reinigung aus Wasser umkrystallisirt.

1) 0,1903 Grm. über Schwefelsäure getrocknet gaben 0,3908 CO_2 und 0,0743 H_2O.

2) 0,361 Grm. gaben 0,299 AgCl.

	Berechnet		Gefunden	
			2)	2)
C_8	96	56,3	56,0	—
H_7	7	4,1	4,3	—
Cl	35,5	20,8	—	20,5
O_2	32	18,8	—	—
	170,5	100,0.		

Die *p-Chloralphatoluylsäure* ist in Wasser leicht löslich, noch leichter in Alkohol und Aether. Aus der Lösung ihrer Salze wird sie meist als ein hellgelbes, bald erstarrendes Oel gefällt. Aus Wasser krystallisirt sie in feinen weifsen Nadeln, die bei 60° schmelzen.

5. *p-Chloralphatoluylsaure Salze.* — Wie die freie Säure leichter löslich ist, als es die meisten aromatischen Säuren sonst zu sein pflegen, so sind auch die Salze in Wasser äufserst leicht löslich. Dieselben sind daher schwer rein und in guten Krystallen zu erhalten.

Calciumsalz, $(C_8H_6ClO_2)_2Ca + H_2O$. — Die wässerige Lösung des Salzes lieferte nur beim Eintrocknen im Vacuum Krystalle. Aus Alkohol kann man das Salz leichter krystallisirt erhalten.

1) 0,5492 Grm. verloren bei 130° 0,0186 H_2O und gaben 0,0772 CaO.

2) 0,5024 Grm. lufttrocken gaben 0,0724 CaO.

	Berechnet		Gefunden
			1)
$(C_8H_6ClO_2)_2Ca$	379	95,5	—
$+ H_2O$	18	4,5	3,4
	397	100,0	
$(C_8H_6ClO_2)_2$	339	89,4	—
Ca	40	10,6	10,4
	379	100,0	
			2)
$(C_8H_6ClO_2)_2 + H_2O$	357	89,9	—
Ca	40	10,1	10,3
	397	100,0.	

Das aus Wasser krystallisirte Salz hatte schon im Vacuum etwas Wasser verloren, daher der Verlust im Wassergehalt.

Ein Baryumsalz wurde nicht von constanter Zusammensetzung erhalten. Beim Kochen der Säure mit Aetzbaryt und nachherigem Einleiten von Kohlensäure schien schon eine Zersetzung des gebildeten neutralen Salzes einzutreten. Die

eingeengte Flüssigkeit schied eine gummiartige klebrige Masse aus, die sich schlecht in Wasser, leichter in Alkohol löste. Aus der alkoholischen Lösung wurden undeutliche Krystalle erhalten, die nach dem Trocknen bei 140° 15,2 pC. Ba enthielten. Das neutrale Salz $(C_8H_6ClO_2)_2Ba$ enthält 28,7 pC. Ba, ein saures Salz $(C_8H_6ClO_2)_2Ba + 2\,C_8H_7ClO_2$ würde 16,8 pC. Ba verlangen.

In einem anderen Versuche wurde die Lösung der Säure in Barytwasser zur Trockne verdunstet und der Rückstand mit Alkohol ausgezogen. Die alkoholische Lösung lieferte indessen beim Verdampfen nur einen gummiartigen Rückstand. Selbst durch wiederholtes Lösen in Alkohol und Verdunsten wurde nur eine sehr geringe Menge einer krystallinischen Substanz erhalten.

Das Silbersalz $(C_8H_6ClO_2)Ag$ erhält man beim Fällen der Lösung des Calciumsalzes mit Silberlösung als einen weifsen, dem Chlorsilber ähnlichen Niederschlag, der sich am Lichte schwärzt. Das Salz ist in Wasser sehr wenig löslich.

0,3339 Grm. über Schwefelsäure getrocknet gaben 0,1710 AgCl.

	Berechnet		Gefunden
$C_8H_6ClO_2$	169,5	61,1	—
Ag	108	38,9	38,6
	277,5	100,0.	

6. *Amid der p-Chloralphatoluylsäure,* $C_6H_4Cl \cdot CH_2CO \cdot NH_2$. — Dieser Körper wurde zufällig erhalten, als gechlortes Benzylchlorid mit Alkohol und Cyankalium einige Zeit gekocht wurde. Als die Menge des ausgeschiedenen Chlorkaliums sich nicht mehr zu vermehren schien, wurde die Flüssigkeit mit einer offenbar wohl ungenügenden Menge Natron gekocht und dann mit Wasser verdünnt. Hierbei schied sich ein hellbraunes Krystallmehl aus, das durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wurde.

1) 0,2281 Grm. gaben 0,4614 CO_2 und 0,1014 H_2O.
2) 0,5006 Grm. gaben 40,0 CC. Stickstoff bei 20° und 751,8 Mill.
3) 0,3645 Grm. gaben 0,3035 AgCl.

	Berechnet		Gefunden		
			1)	2)	3)
C_8	96	56,6	56,4	—	—
H_8	8	4,8	5,0	—	—
N	14	8,3	—	9,0	—
Cl	35,5	20,9	—	—	20,6
O	16	9,4	—	—	—
	169,5	100,0.			

Das *Amid* der p-Chloralphatoluylsäure krystallisirt aus Alkohol in schönen grofsen weifsen tafelförmigen Krystallen. Es schmilzt bei 175°, löst sich leicht in Alkohol und Aether, wenig in heifsem Wasser, fast gar nicht in kaltem.

IV. *Paradichlorbenzylalkohol*, $C_6H_3Cl_2.CH_2HO$.

1. *Essigsaures p-Dichlorbenzyl.* — Das früher beschriebene zweifach-gechlorte Benzylchlorid $C_6H_3Cl_2.CH_2Cl$ enthält ein *lose* gebundenes Chloratom. Kocht man es mit einer Lösung von Kaliumacetat in starkem Weingeist, so findet sehr rasch eine Umsetzung statt. Man isolirt den gebildeten Essigäther, wie oben beim essigsauren p-Chlorbenzyl (III, 1) angegeben wurde.

0,382 Grm. gaben 0,686 CO_2 und 0,1285 H_2O.

	Berechnet		Gefunden
C_9	108	49,3	49,0
H_8	8	3,7	3,8
Cl_2	71	32,4	—
O_2	32	14,6	—
	219	100,0.	

Das *essigsaure p-Dichlorbenzyl* riecht aromatisch und siedet constant und ohne Zersetzung bei 259°.

2. *Paradichlorbenzylalkohol.* — Man erhält den freien Alkohol durch Erhitzen des Essigäthers mit Ammoniak im zugeschmolzenen Rohr auf 180°, bis die Oelschicht nicht weiter abnimmt. Das gewaschene und getrocknete Oel erstarrt selbst nach langem Stehen nicht. Man unterwirft dasselbe der Destillation und beseitigt die zuerst übergehenden Portionen. Die späteren Destillate erstarren bald krystallinisch. Man prefst die Krystalle zwischen Fliefspapier ab und reinigt dieselben durch Umkrystallisiren aus Wasser.

0,368 Grm. gaben 0,637 CO_2 und 0,119 H_2O.

	Berechnet		Gefunden
C_7	84	47,5	47,3
H_6	6	3,4	3,6
Cl_2	71	40,1	—
O	16	9,0	—
	177	100,0.	

Paradichlorbenzylalkohol schmilzt bei 77°. Er bildet blendend weifse seideglänzende Nadeln und ist in heifsem Wasser sehr wenig löslich, in kaltem so gut wie gar nicht. Paramonochlorbenzylalkohol ist in Wasser leichter löslich, als der Dichloralkohol. In Ammoniak ist letzterer so gut wie gar nicht löslich. Die heifs gesättigte wässerige Lösung trübt sich beim Erkalten milchig. Es scheiden sich Oeltropfen aus, die zu einer festen Masse erstarren. Die überstehende Flüssigkeit klärt sich nach einiger Zeit, indem sie sich mit einem Haufwerk feiner Krystallnadeln erfüllt.

V. *Paradinitrobenzylalkohol*, p . $C_6H_3(NO_2)_2$. CH_2HO.

Paranitrobenzylalkohol löst sich unter schwacher Erwärmung in höchst concentrirter Salpetersäure. Durch Wasser wird aus der Lösung eine feste weifse Masse gefällt, die man nach dem Waschen durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol reinigt.

0,236 Grm. gaben 30,3 CC. Stickstoff bei 21,5° und 760 MM.

	Berechnet	Gefunden
N	14,15	14,15.

Demnach ist dieser Körper offenbar Paradinitrobenzylalkohol. Derselbe schmilzt bei 71°, löst sich leicht in Alkohol und sehr wenig in Wasser. Aus der wässerigen Lösung krystallisirt er in feinen weifsen Nadeln, aus Alkohol in langen flachen Nadeln. In Ammoniak ist er weniger löslich als der Mononitroalkohol.

VI. *Parachlorbenzoëaldehyd*, p. $C_6H_4Cl.COH$.

Nach Grimaux und Lauth *) bildet sich beim Kochen des Chlorbenzyls $C_6H_5.CH_2Cl$ mit einer wässerigen Lösung von Bleinitrat Bittermandelöl. In gleicher Weise behandelt liefert das *gechlorte Benzylchlorid* $C_6H_4Cl.CH_2Cl$ den *Aldehyd* der p-Chlorbenzoësäure. 10 Th. $C_7H_6Cl_2$ wurden mit 14 Th. $Pb(NO_3)_2$ und 100 Th. Wasser zwei Tage lang gekocht. Es hatte sich viel $PbCl_2$ gebildet. Die wässerige Lösung wurde filtrirt und das unlösliche Oel mit Natriumbisulfit geschüttelt. Unter Erwärmung erstarrte die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei, der mit Alkohol gewaschen und dann abgeprefst wurde. Das Doppelsalz war in Wasser leicht löslich und schied mit Schwefelsäure erhitzt ein Oel ab, das aus Parachlorbenzoëaldehyd bestand.

Das *p-Chlorbenzoëaldehyd* ist flüssig, scheint ohne Zersetzung zu sieden und geht an der Luft sehr rasch in p-Chlorbenzoësäure über. In der Kälte erinnert sein Geruch an den des Bittermandelöls, in der Hitze reizen aber die Dämpfe die Augen zu Thränen.

Viel leichter als nach obiger Vorschrift läfst sich das p-Chlorbenzoëaldehyd bereiten, wenn man das gechlorte

---

*) Diese Annalen CXLIII, 80.

Bittermandelölchlorid $C_6H_4Cl.CHCl_2$ mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr erhitzt.

$$C_6H_4Cl.CHCl_2 + H_2O = C_6H_4Cl.CHO + 2HCl$$

Die Ausbeute ist die theoretische, der Procefs verlauft rascher, und weil im geschlossenen Rohr, so geht nur ein unbedeutender Theil des Aldehyds in die Säure über. Die Reindarstellung geschieht in der oben angegebenen Weise.

Leitet man in die Lösung des p-Chlorbenzoealdehyds in absolutem Alkohol einen Strom trockenen Schwefelwasserstoffs, so scheidet sich bald ein flockiger Niederschlag aus. Der gefällte Körper ist nach dem Waschen mit Alkohol rein und ist der geschwefelte Aldehyd p. $C_6H_4Cl.CHS$.

0,2155 Grm. gaben 0,198 AgCl.

	Berechnet	Gefunden
Cl	22,7	2[illegible]

Der *p-Chlorbenzoësulfaldehyd* ist ein blafs rosenrothes Pulver, das sich in Alkohol nicht löst, beim Kochen damit aber zusammenballt und sich stärker färbt. In Benzol ist der Körper leicht löslich, die Lösung hinterläfst aber selbst in der Kälte verdunstet nur einen durchsichtigen Firnifs. Beim Erhitzen zersetzt sich der Körper.

Führt man Chlor in das *Phenyl* des Toluols ein, so wird die Stellung des Chlors beeinflufst durch die Natur der den Wasserstoff im Methyl des Toluols vertretenden Elemente. Läfst man Chlor auf $C_6H_5.CH_3$, $C_6H_5.CH_2Cl$, $C_6H_5.CHCl_2$ oder $C_6H_5.CCl_3$ einwirken, so begiebt sich das Chlor an eine ganz andere Stelle, als wenn man es auf $C_6H_5.CO_2H$ einwirken läfst. Im letzteren Falle entsteht *Chlorbenzoësäure*, im ersteren aber bilden sich Producte, die mit Chromsäure oxydirt Parachlorbenzoësäure liefern. Wir sehen zugleich, dafs selbst drei Chloratome im Methyl des Toluols die Stellung des Chlors im Phenyl nicht beeinflussen. Es war des-

halb sehr interessant, die Wirkung des Chlors auf Bittermandelöl genauer zu untersuchen, da dieses mit der Formel $C_6H_5.CHO$ in der Mitte steht zwischen Toluol $C_6H_5.CH_3$ und Benzoësäure $C_6H_5.CO_2H$. A priori liefs sich vermuthen, dafs das Bittermandelöl dabei nach beiden Seiten hinneigen würde, und diese Voraussetzung ist durch den Versuch vollkommen bestätigt worden. Durch die klassische Untersuchung Liebig's und Wöhler's weifs man, dafs Bittermandelöl bei der Einwirkung von Chlor Chlorbenzoyl $C_6H_5.COCl$ liefert, d. h. es wird der Wasserstoff im Methyl vertreten. Indessen zeigen Versuche, die Herr E. Wroblewsky auf unsere Veranlassung unternommen hat, dafs bei geeigneter Behandlung wirklich der Wasserstoff im Phenyl durch Chlor substituirt wird. Man kann also aus $C_6H_5.COH$ $C_6H_5.CClO$ und $C_6H_4Cl.COH$ bilden, und im letzteren Falle entsteht offenbar *Parachlorbenzoëaldehyd.*

Läfst man nämlich Chlor bei *Gegenwart von Jod* auf Bittermandelöl wirken, so bildet sich zwar auch Chlorbenzoyl, daneben aber noch andere Körper, deren Einzeldarstellung einstweilen nicht verfolgt wurde. Unterwirft man das Product der fractionirten Destillation, so läfst sich zwischen 210 und 220° eine relativ ansehnliche Fraction gewinnen. Innerhalb dieser Temperaturgrenzen scheint aber auch der Siedepunkt des Parachlorbenzoëaldehyds zu liegen. Die Analyse des zwischen 210 und 220° siedenden Productes deutet auf ein Gemenge von C_7H_6O und C_7H_5ClO. Dasselbe wurde durch Chromsäure oxydirt, wobei man ein Säuregemenge erhielt, das ziemlich viel Benzoësäure enthielt. Die rohe Säure wurde mit viel Wasser der Destillation unterworfen, wobei Benzoësäure sich mit den Wasserdämpfen verflüchtigte. Die in der Retorte zurückbleibende Säure wurde aus Wasser umkrystallisirt und bestand dann aus völlig reiner *Parachlorbenzoësäure.* Die erhaltene Säure

besafs die Löslichkeit, den Schmelzpunkt und alle sonstigen Eigenschaften der letzteren.

0,130 Grm. gaben 0,118 AgCl.

	Berechnet	Gefunden
Cl	22,7	22,5.

Es unterliegt demnach keinem Zweifel, dafs bei geeigneter Behandlung das Chlor wirklich den Wasserstoff des Phenyls im Bittermandelöl vertritt. Möglich ist es auch, dafs sich dabei zunächst nur Chlorbenzoyl bildet, und dafs aus diesem, bei Gegenwart von Jod, nicht das Chlorid der normalen, sondern das der Para-Chlorbenzoësäure entsteht. Specielle Versuche in dieser Richtung werden darüber entscheiden. Da Bittermandelöl durch directe Reduction aus Benzoësäure gebildet werden kann, so ist im Obigen ein Weg angedeutet, auf welchem man nicht nur die Reihe der normalen Substitutionsproducte der Benzoësäure erhalten kann, sondern auch die der sogenannten Para-Reihe.

Schliefslich wollen wir bemerken, dafs auch das nitrirte Benzylchlorid $C_6H_4(NO_2).CH_2Cl$ mit Bleinitrat gekocht viel Chlorblei ausscheidet. Es wird dabei offenbar ein mit dem gewöhnlichen Nitrobittermandelöl isomerer Körper entstehen müssen, über den wir später hoffen berichten zu können.

Darstellung und Reactionen eines Siliciumoxychlorürs;

von *C. Friedel* und *A. Ladenburg.*

Wir haben in zwei vorhergehenden Abhandlungen mehrfach auf die Aehnlichkeit hingewiesen, welche zwischen der

Zusammensetzung und den Reactionen einiger Siliciumverbindungen mit gewissen kohlenstoffhaltigen Körpern besteht, und haben wir uns in der letzten Zeit vielfach bemüht, neue Thatsachen aufzufinden, um diese Analogie noch besser zu begründen. Obgleich man jetzt schon berechtigt ist, zu sagen, dafs dieselbe weiter geht als es die Vierwerthigkeit beider Elemente voraussehen liefs, so zeigt doch die Art der Verdichtung silicium- oder kohlenstoffhaltiger Molecule grofse Verschiedenheiten. Während bei den ersten dieselbe ausnahmslos dadurch entsteht, dafs zwei Siliciumatome durch ein Sauerstoffatom zusammengehalten werden, kommt diefs bei den Kohlenstoffverbindungen nur selten vor (Aether); die Kohlenstoffatome besitzen dagegen in hohem Grad die Eigenschaft, ein oder zwei Affinitäten gegenseitig auszutauschen. Es bilden sich ganz allgemein auf diese Weise die Skelette der complicirten organischen Verbindungen.

Die betretene Bahn verfolgend, hielten wir die Darstellung von Siliciumverbindungen, in denen zwei oder mehr Siliciumatome in directer Beziehung unter einander stehen, für den wichtigsten Schritt, der uns zu thun übrig blieb. Wir haben zur Erreichung dieses Ziels eine grofse Zahl von Versuchen angestellt, deren Beschreibung hier um so eher umgangen werden kann, als die meisten derselben resultatlos blieben. Einige dagegen haben uns Körper geliefert, deren Eigenschaften und Zusammensetzung den Bedingungen entsprechen, welche man sich im Voraus von dieser neuen Körperklasse machen konnte. Wir wagen es jedoch noch nicht, uns bestimmter darüber auszusprechen, behalten uns den Gegenstand vor und wollen einstweilen die Beschreibung eines Körpers machen, den wir fanden, während wir mit diesen Untersuchungen beschäftigt waren.

Leitet man durch ein zum Weifsglühen erhitztes Porcellanrohr die Dämpfe von Chlorsilicium und fängt die ent-

stehenden Producte in abgekühlten U- oder besser in Y-Röhren auf, so überzeugt man sich durch Destillation der letzteren, dafs diese nicht mehr aus reinem Chlorsilicium bestehen, sondern einen höher siedenden Körper enthalten. Wiederholt man den Versuch sehr oft, so gelingt es, denselben zu isoliren.

Wir bedienten uns dabei des folgenden Apparates : das Chlorsilicium befand sich in einem Kölbchen mit doppelt durchbohrtem Kork; in der einen Durchbohrung war ein Thermometer, in der anderen ein rechtwinkelig gebogenes Rohr, das mit dem Porcellanrohr verbunden wurde. Dieses war in einem Windofen, der durch Coaks geheizt wurde. Das andere Ende des Porcellanrohrs war mit einem langen Glasrohr verbunden, das die entweichenden Dämpfe in das Y-Rohr leitete, welches durch kaltes Wasser gekühlt wurde und von wo die condensirte Flüssigkeit in eine Stöpselflasche tropfte. Das Kölbchen wurde schwach erwärmt, so dafs das Chlorsilicium langsam destillirte. Sobald das Thermometer auf 70^{0} gestiegen war, ward die Destillation unterbrochen, der Rückstand aufbewahrt und die übergegangene Flüssigkeit von Neuem destillirt.

Nachdem wir ungefähr 100 Grm. der über 70^{0} siedenden Flüssigkeit hatten, wurde die Operation unterbrochen und das erhaltene Product einer Reihe von fractionirten Destillationen unterworfen, wodurch es in drei Theile zerlegt werden konnte. Der erste gröfste Antheil bestand aus unverändertem Chlorsilicium, der zweite Theil, ungefähr $^{1}/_{8}$ der ganzen Menge, aus einer zwischen 136,5 und 139^{0} siedenden Flüssigkeit, schliefslich waren noch einige Tropfen einer höher siedenden Flüssigkeit erhalten worden. Der zwischen 136 und 139^{0} siedende neue Körper wurde der Analyse unterworfen.

Wir bedienten uns diefsmal zur Si- und Cl-Bestimmung nicht wie früher des zugeschmolzenen Rohrs, sondern zerschlugen das Kügelchen, das die Substanz enthielt, in einem Stöpselglas, das theilweise mit Wasser gefüllt war. Nachdem die Zersetzung beendet ist und die entstandenen HCl-Dämpfe vom Wasser vollständig absorbirt sind, wird die Flüssigkeit (die Kieselsäure bleibt unter diesen Umständen gelöst und besteht hierin der Vortheil der neuen Methode vor der alten) in eine Platinschale gebracht, Ammoniak zugesetzt und zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird mit Wasser behandelt, die Kieselsäure abfiltrirt und im Filtrat das Cl wie gewöhnlich bestimmt.

I. Angewandte Substanz 0,3074; Kieselsäure 0,1285; AgCl 0,9240; Ag 0,0090.

II. *) Angewandte Substanz 0,3730; Kieselsäure 0,1542; AgCl 1,1226; Ag 0,0038.

Oder in Procenten

	I)	II)
Si	19,50	19,29
Cl	75,31	74,78.

Die Analysen zeigen, dafs der Körper nicht nur aus Si und Cl besteht; wir nahmen den Verlust als O an und kamen so auf die Formel Si_2OCl_6: diese verlangt 19,64 pC. Si und 74,73 pC. Cl, was vollständig mit den gefundenen Zahlen übereinstimmt.

Wir stellten die Richtigkeit des Moleculargewichts durch eine Dampfdichtebestimmung fest. Es war dabei:

das Gewicht des Kolbens	57,4900 Grm.
nach dem Zuschmelzen	59,5900 Grm.
Temperatur der Waage	11,5°
Barometerstand	761,1 MM.
Temperatur des Oelbades während des Zuschmelzens	205°

*) Andere Darstellung.

Volum der zurückgebliebenen Luftblase 12,75 CC. bei 17° und 758mm Druck.

Inhalt des Kolbens 359,5 CC.

Aus diesen Daten berechnet sich die Dichte 10,05, während die Formel Si_2OCl_6 9,86 verlangt.

Die gemachte Annahme von in der Substanz vorhandenem O wird weiter unten durch die Art der Darstellung des Körpers, sowie durch seine Reactionen vollständig bewiesen.

Siliciumoxychlorür ist eine an der Luft rauchende farblose Flüssigkeit, die dem Aefseren nach grofse Aehnlichkeit mit $SiCl_4$ besitzt, wie dieses sich mit Wasser unter lebhafter HCl-Entwickelung zersetzt und dabei, besonders wenn wenig Wasser vorhanden, Kieselsäure abscheidet. Es siedet zwischen 137 und 138° und scheint sein Dampf selbst bei Erhitzung hoch über diese Temperatur unzersetzt zu bestehen. An der Luft zerfällt es ziemlich rasch, indem sich gallertartige Kieselsäure ausscheidet. Mit absolutem Alkohol bildet es einen Aether, von dem weiter unten die Rede sein soll; mit trockenem Aether, Schwefelkohlenstoff, Chlorsilicium, Chloroform und Chlorkohlenstoff ist es in allen Verhältnissen mischbar.

Es ist klar, dafs uns die Entstehung eines O-haltigen Körpers unter den oben beschriebenen Bedingungen der Operation sehr erstaunen mufste, und haben wir durch eine Reihe von Versuchen die Art der Bildung des Körpers zu erklären gesucht. Es kam hier hauptsächlich darauf an, den das $SiCl_4$ oxydirenden Körper zu finden. Von vorn herein lagen zwei Hypothesen vor; entweder hatte die Glasur des Rohrs O abgegeben, oder war solcher der Luft, die Anfangs im Rohr enthalten war und zwischen den Operationen in dasselbe dringen konnte, entzogen worden. Zu Gunsten der ersten Ansicht sprach die Untersuchung des Rohrs, das zu den Operationen gedient hatte und das stark angegriffen war; zu Gunsten der zweiten Spuren von Chlor, die häufig bei

Beginn der Operationen sich zeigten. Jetzt, nachdem wir glauben die zur Beantwortung der gestellten Fragen nöthigen Versuche gemacht zu haben, scheint es uns bewiesen zu sein, dafs der O der Luft bei einer Temperatur, die der Weifsgluth wenigstens sehr nahe ist, eine Oxydation des $SiCl_4$ zu Oxychlorür bewirkt, dafs der O des Feldspaths dabei jedenfalls mitwirkt, indem der Feldspath durch das freigewordene Chlor zersetzt wird und O abgiebt, welcher auf das $SiCl_4$ wirken mufs, dafs aber möglicherweise der Feldspath selbst auch auf das $SiCl_4$ zersetzend einwirkt nach der Gleichung :

$$2\,SiCl_4 + K_2SiO_3 = 2\,KCl + SiO_2 + Si_2OCl_6.$$

Die Gleichung, welche die von uns nachgewiesene Bildungsart ausdrückt, ist :

$$2\,SiCl_4 + O = Si_2OCl_6 + Cl_2.$$

Wir lassen jetzt die Versuche folgen, welche unsere Ansichten rechtfertigen sollen.

1. Wendet man den obigen Apparat an, füllt aber das Rohr mit Feldspathstücken, so erhält man eine den früheren gleiche Ausbeute an Oxychlorür: ungefähr 4 bis 5 Grm. reiner Substanz in 6 bis 8 Stunden. Zugleich findet man im Rohr Körner von geschmolzenem KCl, NaCl u. s. w., welche zeigen, dafs das Mineral angegriffen wurde.

2. Werden die $SiCl_4$-Dämpfe über geschmolzenes kieselsaures Natron (Wasserglas) geleitet, so bildet sich fast kein Oxychlorür und zugleich erleidet man einen bedeutenden Verlust an $SiCl_4$. Es scheint uns sehr wahrscheinlich, dafs das angewandte Salz freies Alkali enthielt und dann eine vollständige Verbindung vor sich gegangen war nach der Gleichung :

$$SiCl_4 + 3\,K_2O = K_2SiO_3 + 4\,KCl.$$

Um zu entscheiden, ob die HCl, die sich immer im $SiCl_4$ gelöst findet und durch die Berührung mit der Luft entsteht, eine Rolle bei der Darstellung des Oxychlorürs spielt (sie

könnte den Feldspath unter Bildung von Wasser zersetzen, welches seinerseits die Entstehung von Siliciumoxychlorür unter Rückbildung von HCl bewirken könnte), haben wir

3. HCl- und $SiCl_4$-Dämpfe gleichzeitig auf zum Weifsglühen erhitzten Feldspath wirken lassen, ohne durch die Gegenwart der HCl im Mindesten die Ausbeute zu ändern. Da wir

4. auch die Anwesenheit von HCl so weit als möglich ausschlossen, indem wir den ganzen Apparat durch einen trockenen Luftstrom vor der Operation trockneten, während des Versuchs den Zutritt von feuchter Luft durch ein CaCl-Rohr verhinderten und das $SiCl_4$ stets über Na destillirten, wobei wir auch wieder eine den früheren Versuchen ungefähr gleiche Ausbeute erhielten, so glauben wir die oben gemachte Annahme, nach der sich das Oxychlorür auf Kosten der Feuchtigkeit bildet, als unbegründet zurückweisen zu können.

5. Liefsen wir trockene Luft und $SiCl_4$-Dämpfe gleichzeitig durch ein zum Weifsglühen erhitztes Rohr streichen. Hierbei treten grofse Mengen von freiem Chlor auf, ein Beweis für die Oxydation des $SiCl_4$ auf Kosten des freien O; die Ausbeute an Oxychlorür ist hier fast doppelt so grofs, über 1 Grm. in der Stunde, dagegen ist der Verlust an $SiCl_4$ bedeutend, da der Luftstrom die Dämpfe dieses flüchtigen Körpers mit fortreifst.

Wir führen hier noch die Einwirkung einiger anderer Körper auf $SiCl_4$ an, die eine Oxydation desselben hätten bewirken können.

6. $SiCl_4$ wurde mit Aether gemischt, welcher die zur Bildung des Oxychlorürs nöthige Wassermenge enthielt. Es entsteht hier nur Kieselsäure und Salzsäure.

7. $SiCl_4$-Dämpfe wurden über zur dunklen Rothgluth erhitztes Bleioxyd geleitet. Es tritt unter Feuererscheinung vollständige Verbindung ein, d. h. es bildet sich kieselsaures

Blei und Chlorblei. Aehnlich verläuft die Reaction zwischen $SiBr_4$ und PbO, wenn man sie bis 250° in einem zugeschmolzenen Rohr erhitzt: es bildet sich (theilweise) Bromblei und kieselsaures Blei.

8. Werden $SiCl_4$-Dämpfe über zur lebhaften Rothgluth erhitztes Phosphorsäureanhydrid geleitet, so entsteht Phosphoroxychlorid und daher höchst wahrscheinlich auch Siliciumoxychlorür. Diese Methode eignet sich jedoch nicht zur Darstellung des neuen Körpers, da die PO_5 bei der zur Reaction nöthigen Temperatur flüchtig ist und die Röhren verstopft; aufserdem würde die Trennung der beiden Oxychlorüre langwierige Fractionirungen zur Folge haben.

Wir wenden uns jetzt zur Zersetzung des Oxychlorürs durch absoluten Alkohol. Die Reaction ist eine sehr lebhafte; man läfst wie bei der Darstellung von Kieselsäureäther den Alkohol langsam zum Chlorsilicium tropfen; letzteres kühlt sich durch die HCl-Bildung von selbst ab. Ist die Reaction beendet (es bedarf 6 Mol. Alkohol für 1 Mol. Chlorsilicium), so wird destillirt und fast die ganze Menge geht zwischen 230 und 240° über; nach mehreren Fractionirungen ward das zwischen 235 und 237° Siedende analysirt. Es ist ein chlorfreier Körper.

1) Angewandte Substanz 0,1891; Kohlensäure 0,2910; Wasser 0,1560.

2) Angewandte Substanz 0,2625; Kieselsäure 0,0920.

(Diese Bestimmung wurde durch Zersetzung des Aethers mit alkohol. NH_3 durch Abdampfen und Glühen gemacht.)

Diefs giebt in Procenten :

	1)	2)	Berechnet nach der Formel $Si_2O(C_2H_5O)_6$
Si	—	16,34	16,37
C	41,97	—	42,10
H	9,16	—	8,77

Siedepunkt, Analyse und sonstige Eigenschaften zeigen, dafs der erhaltene Körper identisch ist mit dem von Friedel und Crafts entdeckten *Hexakieselsäure-Aether*, einem Körper, der bei der Einwirkung von wässerigem Alkohol auf $SiCl_4$ entsteht *); die Bildung desselben aus dem Siliciumoxychlorür geht nach der Gleichung vor sich :

$$Si_2OCl_6 + 6\,C_2H_6O = Si_2O(C_2H_5O)_6 + 6\,HCl.$$

Der hexakieselsaure Aether steht mithin in demselben Verhältnifs zum Siliciumoxychlorür, wie der normale Kieselsäureäther zum Chlorsilicium. Zugleich beweist die Entstehung dieses Körpers das Vorhandensein von O in dem Oxychlorür.

Unter den bekannten Siliciumverbindungen existirt noch eine, die der Zusammensetzung und Constitution nach sich dem eben beschriebenen Oxychlorür anzuschliefsen scheint; es ist diefs ein Körper, der von Friedel und Crafts bei der Darstellung von Siliciumäthyl als Nebenproduct erhalten wurde**) und der nach den Untersuchungen dieser Chemiker auch entsteht bei der Behandlung des gebromten oder zweifachgechlorten Siliciumäthyls mit KHO : das Siliciumtriäthyloxyd, dem die Constitutionsformel $Si(C_2H_5)_3OSi(C_2H_5)_3$ zukommt. Wie ersichtlich konnte sich dieser Körper aus dem Siliciumoxychlorür durch Ersetzung der 6 Cl durch 6 Aethyl bilden, und ist es uns gelungen, diese Ansicht durch den Versuch zu bestätigen.

Wird Siliciumoxychlorür (1 Mol.) mit der theoretisch nöthigen Menge von Zinkäthyl (3 Mol.) längere Zeit im zugeschmolzenen Rohr auf 180^0 erhitzt, so findet man beim Oeffnen kein Zinkäthyl mehr, wohl aber noch chlorhaltige Producte. Daraus kann man schon schliefsen, dafs das Zinkäthyl nicht blofs zu den oben angedeuteten Reactionen ver-

---

*) Ann. chim. phys. [4] IX, 5.

**) Compt. rend. LXI, 794 (diese Annalen LCXXXVIII, 22).

wendet wird: eine Ansicht, die durch das Folgende ihre Bestätigung findet. Schmilzt man von Neuem mit Zinkäthyl ein und erhitzt wieder längere Zeit, so erhält man chlorfreie Körper, die einer oft wiederholten fractionirten Destillation unterworfen werden müssen; es gelingt so, die Hauptmenge des noch vorhandenen Zinkäthyls von den anderen Körpern zu trennen. Diese lassen sich selbst in zwei Portionen scheiden, von denen die eine gegen 160, die andere gegen 230° siedet.

Die letztere wurde mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, worin sie sich fast vollständig löst. Aus der Lösung wird durch Wasser ein Oel gefällt, das mehrmals gewaschen, getrocknet und destillirt wurde. Es ging hier gröfstentheils zwischen 230 und 235° über; nach mehreren Destillationen, durch welche es von einer Spur eines noch höher siedenden Körpers getrennt wurde, ward es der Analyse unterworfen.

Angewandte Substanz 0,212; CO_2 0,4589, H_2O 0,236.

		Theorie
C	59,03	58,54
H	12,36	12,19.

Es hat also die Zusammensetzung des erwarteten Körpers; Siedepunkt, Geruch, Löslichkeit in Schwefelsäure stimmen vollständig mit dem, was Friedel und Crafts, die Entdecker der Substanz, darüber angegeben haben. Seine Bildung erklärt die Gleichung:

$$Si_2OCl_6 + 3\,Zn(C_2H_5)_2 = Si_2O(C_2H_5)_6 + 3\,ZnCl_2.$$

Die Menge, in der wir diesen Körper erhielten, entspricht jedoch durchaus nicht dieser Gleichung; sie war unverhältnifsmäfsig gering (ungefähr $^1/_6$ des angewandten Oxychlorürs) und wird der Verlust durch die Untersuchung des niedriger siedenden Theils erklärt.

Dieser wurde mit absolutem Alkohol behandelt, um das Zinkäthyl zu zersetzen, und hierauf von Neuem destillirt und mit concentrirter Schwefelsäure geschüttelt.

Nur auf diese Weise gelingt es, das beigemengte Siliciumtriäthyloxyd, das in Schwefelsäure löslich ist, zu entfernen. Der unlösliche Theil wird durch Pipettiren getrennt, mehrmals gewaschen, getrocknet und destillirt. Fast die ganze Menge geht zwischen 153 und 155^0 über; dieser Theil, der ungefähr $^1/_3$ des verwandten Oxychlorürs betrug, gab bei der Verbrennung folgende Zahlen :

Verwandte Substanz 0,208; CO_2 0,5062, H_2O 0,262.

		Theorie
C	66,37	66,66
H	13,99	13,88.

Der Körper besitzt daher Siedepunkt und Zusammensetzung des Siliciumäthyls, und unterliegt es keinem Zweifel, dafs er damit identisch ist. Er hat denselben Geruch, ist wie dieses unlöslich und nicht zersetzbar durch Kali und Schwefelsäure, löst sich in Alkohol, wird durch Wasser daraus unverändert ausgefällt u. s. w.

Seine Bildung erklärt sich aus der Gleichung :

$$Si_2OCl_6 + 4\,Zn(C_2H_5)_2 = 2\,Si(C_2H_5)_4 + ZnO + 3\,ZnCl_2.$$

Durch das Zinkäthyl wird also nicht nur das Cl sondern auch der O durch Aethyl ersetzt, wodurch nothwendig das Molecul in zwei Theile zerfällt; die Reaction, welche in gewisser Hinsicht Aehnlichkeit mit der von Frankland und Duppa *) entdeckten Bildung der Aethoxalsäure aus Oxalsäure durch Zinn und Jodäthyl hat, zeigt deutlich, wie die beiden Siliciumatome durch den O zusammengehalten werden, d. h. sie bestätigt für dasselbe die Constitutionsformel $SiCl_3OSiCl_3$.

Die zwei letzten Gleichungen drücken die Vorgänge bei der Reaction ziemlich vollständig aus, und glauben wir, dafs je nach den Bedingungen des Versuchs die Reduction weiter

*) Diese Annalen CXXXIII, 80.

geführt werden kann, so dafs man vielleicht nur Siliciumäthyl erhalten kann. Es hängt diefs hauptsächlich, wie uns scheint, von dem gleich Anfangs zugesetzten Ueberschufs von $Zn(C_2H_5)_2$ ab, denn es ist uns nicht gelungen, fertig gebildetes Siliciumtriäthyloxyd in Siliciumäthyl überzuführen.

Nach den beschriebenen Versuchen bleibt kein Zweifel mehr, weder über die Zusammensetzung noch die Constitution des neuen Körpers. Beide lassen sich durch die Formel $\left.\begin{matrix}SiCl_3\\SiCl_3\end{matrix}\right\}O$ ausdrücken und wird dadurch das Oxychlorür dem nur wenig untersuchten *Perchlormethyläther* $\left.\begin{matrix}CCl_3\\CCl_3\end{matrix}\right\}O$ sehr nahe gebracht.

Dieser Analogie Rechnung tragend und getreu dem Princip der Nomenclatur, das wir früher schon angewendet haben, schlagen wir deshalb für den neuen Körper den Namen *Siliciumperchlormethyläther* vor. Derselbe bildet den Ausgangspunkt für zwei bereits bekannte Körper, die sich, wie die obigen Versuche zeigen, leicht aus demselben darstellen lassen. Man hat

$$Si_2OCl_6 \quad Si_2O(C_2H_5O)_6 \quad Si_2O(C_2H_5)_6.$$

Darstellung des Alloxans;

von *Justus v. Liebig.*

Zu der Darstellung des Alloxans, die ich in dem Folgenden beschreiben will, wird Harnsäure in dem Zustande verwendet, wie sie aus der alkalischen Lösung durch Fällung mit roher Salzsäure nach dem Auswaschen erhalten wird; es ist nicht nöthig, sie vorher zu trocknen.

Die Harnsäure wird in verdünnter Salpetersäure aufgelöst; man mischt einen Theil roher Salpetersäure von 1,42 spec. Gewicht mit 8 bis 10 Theilen heifsem Wasser von 60 bis 70° C., und trägt in diese verdünnte warme Salpetersäure in hohen Bechergläsern die feuchte oder auch trockene Harnsäure in kleinen Portionen ein, indem man den Zusatz erneuert, wenn die zuvor eingetragene aufgelöst ist. Es entsteht ein sehr starkes Aufschäumen unter Entwickelung von Spuren Salpetergas. Wenn die Salpetersäure mit Harnsäure gesättigt ist, so nimmt sie eine zwiebelrothe Farbe an. Man erhitzt sie jetzt mit dem Rest der suspendirten Harnsäure zum Sieden und filtrirt.

Aus dieser Lösung wird das gebildete Alloxan durch Zinnchlorür in der Form von Alloxantin ausgefällt. Man versetzt zu diesem Zwecke eine concentrirte Zinnlösung in Salzsäure mit ihrem gleichen Volumen roher Salzsäure und giefst diese Lösung unter Umrühren in die Harnsäurelösung. Es entsteht nach wenigen Minuten ein weifser feiner pulverförmiger Absatz von Alloxantin, von dem man die obenstehende Flüssigkeit abgiefst; diese wird auf's Neue mit Zinnchlorür versetzt, so lange sich noch Alloxantin abscheidet. Wenn die Flüssigkeit bei erneuertem Zusatz von Zinnchlorür eine gelbe Farbe annimmt, so ist der Fällungspunkt überschritten.

Alles gefällte Alloxantin wird auf Filtern gesammelt und mit destillirtem Wasser ausgewaschen. Erscheint das ablaufende Wasser weifslich trübe, so mufs man dem Waschwasser etwas Salzsäure zusetzen.

Das Alloxantin wird auf Ziegelsteinen getrocknet, zerrieben und sodann mit einer Mischung von 2 Theilen rauchender Salpetersäure von 1,5 spec. Gewicht und einem Theil käuflicher Säure von 1,42 spec. Gewicht zu einem dicken Brei angefeuchtet. Es entwickelt sich hierbei reich-

lich salpetrige Säure. Man läfst diese Mischung ein paar Tage stehen und prüft von Zeit zu Zeit, ob eine Probe davon, mit Wasser in einem Uhrglase übergossen, sich leicht und vollständig löst. Wenn kein weifser Rückstand mehr bleibt, so ist alles Alloxantin in Alloxan verwandelt.

Man breitet jetzt den salpetersäurehaltigen Brei von Alloxan auf reine Ziegelsteine aus und läfst ihn vollständig an der Luft austrocknen. Wenn die Masse zwischen den Fingern zerdrückt zu Pulver zerfällt, ohne Nässe zu zeigen, so bringt man sie in eine weite Porcellanschale auf ein Wasserbad und erhitzt sie unter beständigem Umrühren, bis man keine Spur von Salpetersäure mehr riecht.

Die trockene Masse wird alsdann in heifsem Wasser bis zur Sättigung aufgelöst, filtrirt und die Lösung der Krystallisation überlassen. Die Alloxankrystalle, welche man erhält, sind in der Regel ganz farblos, wasserhell und frei von Salpetersäure; sie halten sich beim Aufbewahren unverändert.

Man kann zu dieser Darstellung ganz gut sich der Harnsäure bedienen, die man aus dem Peru-Guano dargestellt hat. Diese Harnsäure ist braun und läfst sich nicht entfärben, und so ist denn das hiermit gewonnene Alloxan ebenfalls braun, aber von diesem nimmt etwas Blutkohle die Farbe vollständig hinweg, so dafs die hiermit erhaltenen Krystalle eben so weifs und rein sind, wie von der Harnsäure aus Schlangenexcrementen.

Die Flüssigkeit, aus welcher man mit Zinnchlorür das Alloxantin gefällt hat, wird mit etwas Salpetersäure vermischt, sodann abgedampft bis zur schwachen Syrupconsistenz und erkalten lassen. Es scheiden sich schöne grofse Krystalle von Zinnchlorid-Chlorammonium aus, die man auf einen Trichter bringt und nach dem Ablaufen der Mutterlauge wieder in Wasser löst. Man giefst diese Lösung auf granu-

pirtes Zinn, von dem sich ein Theil leicht und rasch auflöst. Diese Lösung, welche das Zinn als Chlorür wieder enthält, wird zur Fällung der Harnsäurelösung in Salpetersäure wie das reine Zinnchlorür verwendet, so dafs also dieses immer wieder dient.

Diese Methode, welche ich seit sechs Jahren in meinen Vorlesungen als die beste empfohlen habe, liefert von einer gegebenen Menge reiner Harnsäure sehr nahe das theoretisch berechnete Quantum Alloxan.

Ueber die Einwirkung der Salpetersäure auf Pikraminsäure;

von *J. Stenhouse* *).

Die widersprechenden Angaben, welche bezüglich der Einwirkung der Salpetersäure auf Pikraminsäure veröffentlicht worden sind, veranlafsten mich, diese Einwirkung zu untersuchen. Girard und Pugh **) gaben an, dafs die Pikraminsäure bei Behandlung mit starker Salpetersäure zu Pikrinsäure umgewandelt werde. Wöhler und Carey Lea ***) gaben hingegen an, dafs die Pikraminsäure nicht durch die Einwirkung von Salpetersäure zu Pikrinsäure umgewandelt werde.

---

*) Aus dem Journal of the Chemical Society, new series, VI, 150 mitgetheilt.

**) Girard, diese Annalen LXXXVIII, 282; Pugh daselbst XCVI, 83.

***) Wöhler, Pogg. Ann. XIII, 488; Carey Lea, Silliman's Amer. Journ. [2] XXVI, 279.

Drei Gewichtstheile siedender Salpetersäure von 1,45 spec. Gew. wurden auf 1 Th. Pikraminsäure gegossen, welche sich rasch löste, und nach wenigen Minuten trat eine heftige Reaction ein, bei welcher salpetrige Dämpfe mit fast explosionsartiger Heftigkeit entwickelt wurden. Als die Einwirkung etwas nachgelassen hatte, wurde das Gemische erwärmt, und nachdem die Digestion noch etwa 10 Minuten angedauert hatte, liefs man die Flüssigkeit abkühlen. Nach einigem Stehen schied dieselbe eine krystallinische Substanz in so grofser Menge aus, dafs sie dadurch zu einer halbfesten Masse erstarrte. Von den Krystallen liefs man die saure Flüssigkeit auf einem Trichter abtropfen, in welchem ein Pfropfen von Schiefsbaumwolle steckte; dann wurden die Krystalle auf einem porösen Ziegelstein getrocknet und nach 2- bis 3maligem Krystallisiren aus Weingeist analysirt. Die Resultate der Analyse entsprachen der Formel $C_6H_2N_4O_5$:

	berechnet		gefunden	
C_6	72	34,28	34,22	34,36
H_2	2	0,95	1,36	1,31
N_4	56	26,67	—	—
O_5	80	38,10	—	—
	210	100,00.		

Aus diesen analytischen Resultaten ersieht man, dafs die eben besprochene krystallinische Verbindung der Zusammensetzung nach mit Griefs' *Diazodinitrophenol* $C_6H_2N_2(NO_2)_2O$ *) identisch ist, welchem sie auch in ihren physikalischen Eigenschaften entspricht.

Die Flüssigkeit, aus welcher sich das Diazodinitrophenol abgeschieden hatte, gab stärker concentrirt Krystalle, welche

*) Griefs, diese Annalen CXIII, 205.

nach der Reinigung durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser die Zusammensetzung und die Eigenschaften der Pikrinsäure zeigten. Die Resultate der Analyse derselben waren :

	berechnet		gefunden	
C_6	72	31,44	31,74	31,85
H_8	3	1,31	1,72	1,61
N_8	42	18,34	—	—
O_7	112	48,91	—	—
	229	100,00.		

Auch das Silbersalz dieser Säure wurde dargestellt durch Neutralisiren der Säure mit kohlensaurem Silber und Umkrystallisiren des Productes. Das Salz ergab 32,05 pC. Silber; nach der Formel $C_6H_2Ag(NO_2)_3O$ berechnen sich 32,15 pC.

Bei den meisten der von mir angestellten Versuche bildete sich viel Diazodinitrophenol und verhältnifsmäfsig wenig Pikrinsäure. In einem Falle jedoch ergab sich ganz das Entgegengesetzte; kaum irgend welche salpetrige Dämpfe wurden ausgestofsen und Pikrinsäure war das Hauptproduct. Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Pikraminsäure bilden sich also Diazodinitrophenol und Pikrinsäure in wechselnden Verhältnissen, welche wahrscheinlich auf der Temperatur und der Stärke der angewendeten Salpetersäure beruhen, woraus sich die widersprechenden Resultate früherer Beobachter erklären.

Ueber zwei isomere Phenole, die Xylenole;

von *A. Wurtz* *).

Ich habe im verflossenen Jahre, mit Dusart und Kekulé, ein zur Umwandlung der aromatischen Kohlenwasserstoffe in Phenole geeignetes Verfahren angegeben, mittelst dessen ich künstlich das Phenol, das Cresylol und einen von dem Naphtalin abgeleiteten Alkohol erhalten hatte, welchen ich für das Naphtol hielt, der aber bei der Analyse die von der Formel des Oxynaphtols, $C_{10}H_6\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$ geforderten Zahlen ergab **). Das Verfahren, um welches es sich hier handelt, besteht darin, die aromatischen Kohlenwasserstoffe mit rauchender Schwefelsäure, oder nach Dusart einfach nur mit Schwefelsäure zu behandeln, und die so erhaltenen gepaarten Sulfosäuren mittelst schmelzenden Kali's zu zersetzen. Meine Absicht war, diefs Verfahren zur Darstellung verschiedener neuer Phenole oder Oxyphenole in Anwendung zu bringen; aber da andere Chemiker sich mit demselben Gegenstande beschäftigen ***), glaube ich meine Versuche nicht weiter fortsetzen zu sollen und beschränke

---

*) Compt. rend. LXVI, 1086.

**) Dieser Körper hatte sich ohne Zweifel durch die Einwirkung des Kali's auf die Disulfonaphtalinsäure $C_{10}H_6\begin{cases}SO_3H\\SO_3H\end{cases}$ gebildet, welche bei der Einwirkung der rauchenden Schwefelsäure auf das Naphtalin zugleich mit der Monosulfonaphtalinsäure entstanden war.

***) Wroblevsky hat kürzlich eine Notiz veröffentlicht, in welcher er ein flüssiges Xylenol beschreibt. [Sein Xenol; Zeitschrift f. Chemie 1868, 232. *D. R.*]

ich mich auf die Mittheilung der im Verlauf des letzten Winters ausgeführten. Dieselben hatten die Umwandlung des Xylens in ein Xylenol zum Gegenstand, und sie haben zu dem interessanten Resultate geführt, dafs dieser Kohlenwasserstoff zwei unter sich isomere Phenole entstehen läfst, ein festes und ein flüssiges Xylenol.

Xylen, welches bei 139° siedete und vollständig zwischen 138 und 140° übergegangen war, wurde mit seinem zweifachen Volume gewöhnlicher Schwefelsäure geschüttelt. Es löste sich darin auf, und zur Vervollständigung der Auflösung wurde das Ganze im Wasserbade gelinde erhitzt. Die so gebildete Sulfoxylensäure wurde in das Baryumsalz umgewandelt, und dieses in das Kaliumsalz; letzteres wurde dann im Silbertiegel mit dem zweifachen Gewichte Aetzkali geschmolzen. Das auf diese Art gebildete Xylenol wurde mittelst Chlorwasserstoffsäure abgeschieden und in Aether gelöst. — Die nach dem Verdampfen des Aethers bleibende Flüssigkeit ging bei der Destillation bei ungefähr 210° über. Während des so kalten letzten Winters aufbewahrt erstarrte sie zu einer krystallinischen Masse. Diese Krystalle wurden von einer flüssig gebliebenen Substanz durch Auspressen zwischen Fliefspapier getrennt. Die Krystalle wurden in Aether gelöst und die Lösung bis zum Verdunsten des gröfseren Theiles des Aethers dem freiwilligen Verdunsten überlassen. Dann wurde das Ganze wiederum auf Fliefspapier gebracht, welches die ätherische Mutterlauge aufsog. Nach abermaligem und sehr starkem Pressen erhielt man eine trockene Substanz, welche durch Destillation gereinigt wurde. Sie ist das feste Xylenol. — Andererseits wurde das mit dem flüssig gebliebenen Theile des Rohproductes getränkte Papier der Destillation mit Wasser unterworfen. Mit den Dämpfen des letzteren ging ein flüssiger, in Wasser

fast unlöslicher Körper über. Dieser, entwässert und durch Destillation gereinigt, ist die flüssige Modification des Xylenols.

Festes Xylenol, $C_8H_{10}O$. — Dieser Körper scheidet sich ans seiner ätherischen Lösung in glänzenden und vollkommen farblosen Blättern aus. Zusammengedrückt haben diese Krystalle ein perlmutterglänzendes Aussehen. Sie schmelzen bei 75°. Die Flüssigkeit kommt bei 213,5° in's Kochen und siedet bei dieser Temperatur ganz constant; die Kugel und die Röhre des Thermometers waren bei dieser Bestimmung von Dampf umgeben. Bei dem Erkalten des geschmolzenen Xylenols erstarrt dasselbe zu einer vollkommen weifsen krystallinischen Masse. Bei dem Erstarren erleidet dasselbe eine beträchtliche Contraction, welche, für eine zwischen 81 und 72° liegende Temperaturerniedrigung, mehr als ein Zehntel des Volums beträgt. Bei einer oberhalb seines Schmelzpunktes liegenden Temperatur stöfst das Xylenol reichliche Dämpfe aus, welche sich in dem oberen Theile des Gefäfses zu sehr leichten, stark glänzenden und schneeweifsen Krystallen verdichten. — Das feste Xylenol löst sich reichlich in Aether und in Alkohol. Es besitzt einen sehr deutlichen und sehr beständigen, an den des Phenols erinnernden Geruch. Geschmolzen hat es das spec. Gewicht 0,9709 bei 81°.

Flüssiges Xylenol, $C_8H_{10}O$. — Es ist eine vollkommen farblose, das Licht stark brechende, stark nach Phenol riechende Flüssigkeit. Sein spec. Gewicht ist = 1,036 bei 0°, und = 0,9700 bei 81°. Sein Ausdehnungs-Coëfficient innerhalb dieses Temperaturintervalls ist = 0,000868. Es siedet bei 211,5°, bei 759,7 MM. Barometerstand (Kugel und Röhre des Thermometers waren von Dampf umgeben). Das Xylenol ist nach allen Verhältnissen mit Alkohol und mit Aether

mischbar. Es löst sich in geringer Menge in Wasser, und kann selbst eine kleine Menge dieser Flüssigkeit auflösen *). — Wenn auch dieser Körper bei niedrigen Temperaturen nicht erstarrte, ist es doch wahrscheinlich, dafs er eine kleine Menge des mit ihm isomeren festen Körpers aufgelöst enthält.

Die Isomerie dieser beiden Xylenole erklärt sich übrigens leicht durch die verschiedene Stellung der Oxhydryl-Gruppe in Beziehung auf die beiden Methyl-Ketten, welche der Kohlenwasserstoff enthält und welche unversehrt in das Xylenol selbst übergehen :

$$C_6H_4\begin{cases}CH_3\\CH_3\end{cases} \qquad C_6H_3\begin{cases}CH_3\\CH_3\\OH\end{cases} \qquad C_6H_3\begin{cases}CH_3\\OH\\CH_3\end{cases}$$

Xylen — α-Xylenol — β-Xylenol.

Uebrigens könnte diese Isomerie selbst für das Xylen existiren, in Folge einer verschiedenen Stellung der beiden Seitenketten zu der Hauptkette, nach Kekulé's schöner Theorie.

*) Ich gebe hier die Analysen der beiden Xylenole. Die für das flüssige Xylenol erhaltenen Zahlen deuteten für dieses Product die Anwesenheit einer Spur Wasser an, welche sich durch Destillation nicht beseitigen liefs. Es gelang mir in der Art, mir ein wasserfreies Product zu verschaffen, dafs ich die Flüssigkeit im leeren Raume über einige Stücke trockenen Baryts destillirte, welcher einen grofsen Theil des Xylenols in Verbindung zurückhält; der Rest geht wasserfrei über.

	Berechnet	Festes Xylenol		Flüssiges Xylenol	
Kohlenstoff	78,68	78,47	78,08	78,12	78,66
Wasserstoff	8,19	8,55	8,19	8,28	8,60.

Ueber die Umwandlung zweibasischer Säuren zu einbasischen;

von *M. Berthelot* *).

Diese Umwandlung läfst sich vermittelst der Jodwasserstoffsäure bewerkstelligen. Wird z. B. die Bernsteinsäure mit einer zur vollständigen Umwandlung derselben zu Butylenhydrür **) ungenügenden Menge Jodwasserstoffsäure auf 280° erhitzt, so bildet sich eine grofse Menge ganz reiner Buttersäure :

$$C_8H_6O_8 + 3 H_2 = C_8H_8O_4 + 2 H_2O_2.$$

Ich werde auf diese Thatsache und die daraus zu ziehenden theoretischen Schlufsfolgerungen zurückkommen.

---

*) Bulletin de la société chimique de Paris IX, 455.

**) Berthelot hatte vorher (a. e. a. O. VII, 62) angegeben, dafs bei dem Erhitzen mit wässeriger Jodwasserstoffsäure von 1,9 spec. Gew. auf 275° die Buttersäure und die Bernsteinsäure zu Butylenhydrür werden :

$$C_8H_8O_4 + 6 HJ = C_8H_{10} + 2 H_2O_2 + 3 J_2;$$
$$C_8H_6O_8 + 12 HJ = C_8H_{10} + 4 H_2O_2 + 6 J_2.$$

Dem so erhaltenen Butylenhydrür war kein anderer Kohlenwasserstoff, sondern nur im ersteren Falle $^1/_{10}$, im letzteren $^1/_6$ Wasserstoff beigemischt. *D. R.*

Ausgegeben am 15. August 1868.

Druck von Wilhelm Keller in Giefsen.

ANNALEN
DER
CHEMIE
UND
PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN UND REDIGIRT

VON

FRIEDRICH WÖHLER, JUSTUS LIEBIG
UND HERMANN KOPP.

BAND CXLVIII.

(MIT VIER FIGURENTAFELN.)

LEIPZIG UND HEIDELBERG.
C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.
1868.

ANNALEN

DER

CHEMIE

UND

PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN UND REDIGIRT

VON

FRIEDRICH WÖHLER, JUSTUS LIEBIG

UND HERMANN KOPP.

NEUE REIHE. BAND LXXII.

(MIT VIER FIGURENTAFELN.)

LEIPZIG UND HEIDELBERG.

C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.

1868.

Inhaltsanzeige des CXLVIII. Bandes.

Erstes Heft.

Seite

Zweites Heft.

Drittes Heft.

ANNALEN
DER
CHEMIE UND PHARMACIE.

CXLVIII. Bandes erstes Heft.

Untersuchungen über das Mesitylen.

Fünfte Abhandlung.

Ueber das Isoxylol, einen neuen, mit dem Xylol isomerischen Kohlenwasserstoff;

von *Rudolph Fittig* und *Julius Velguth.*

Die Resultate der in den früheren Abhandlungen über das Mesitylen beschriebenen Versuche machen es unzweifelhaft, dafs die Mesitylensäure in demselben Sinne wie die Toluylsäure mit der Benzoësäure homolog ist, dafs sie nämlich eine Benzoësäure ist, in welcher 2 Wasserstoffatome des Benzolrestes durch 2 Methylatome ersetzt sind. Danach stand zu erwarten, dafs sie sich auch bei der Destillation mit überschüssigem Kalk der Benzoësäure und Toluylsäure analog verhalten und nach der Gleichung

$$C^6H^3\begin{cases}CH_3\\CH_3\\CO.HO\end{cases} = C^6H^4\begin{cases}CH^3\\CH^3\end{cases} + CO^2$$

ein Dimethylbenzol liefern würde. Der Versuch hat diese Voraussetzung als vollständig richtig erwiesen. Eine genauere Untersuchung des so erhaltenen Kohlenwasserstoffs zeigte indefs, dafs derselbe allerdings sehr grofse Aehnlichkeit mit den beiden bekannten Modificationen des Dimethylbenzols,

Xylol und *Methyltoluol* *) zeigt, aber doch mit keiner von beiden vollständig identisch ist. Wir bezeichnen deshalb diesen neuen Kohlenwasserstoff mit dem Namen *Isoxylol.*

Darstellung des Isoxylols. — Chemisch reine trockene Mesitylensäure wurde mit dem dreifachen Gewichte gebrannten Kalks innig gemischt, das Gemisch in Kochflaschen gebracht, deren Boden vorher mit Kalk bedeckt war, und darauf auf das Gemisch noch eine Schicht von Kalk geschüttet. Die Kochflaschen wurden dann, frei schwebend und nur oben gehalten, in einen geräumigen Kohlenofen hineingehängt, mit einem Kühler verbunden und gleichzeitig von unten und den Seiten durch glühende, etwa einen halben Zoll von den Gefäſswänden entfernte Kohlen erhitzt **). Die Zersetzung erfolgt schon bei verhältniſsmäſsig niedriger Temperatur und es destillirt ein schwach gelblich gefärbtes Oel in reichlicher Menge über.

Wenn man reine Mesitylensäure angewandt und einigermaſsen vorsichtig erhitzt hat, braucht man dieses Oel nur mit etwas kohlensaurem Natrium zu waschen, dann mit Chlorcalcium zu entwässern und über einem Stückchen Natrium

---

*) Siehe diese Annalen CXLVII, 15.

**) Bei einer anderen Gelegenheit, der Darstellung von Cumol aus der Cuminsäure, habe ich viele Versuche ausführen lassen, um zu erfahren, unter welchen Verhältnissen diese Operation am Besten gelingt. Es hat sich dabei herausgestellt, daſs man nach dem obigen Verfahren die gröſste Ausbeute an Kohlenwasserstoff und diesen sogleich fast chemisch rein erhält. Kohlenfeuer ist hierbei dem Gase bei weitem vorzuziehen, weil man es damit viel mehr in der Gewalt hat, die Hitze gleichmäſsig von allen Seiten auf den Kolben einwirken zu lassen, und es namentlich darauf ankommt, daſs die Wände des Kolbens und die in der Nähe derselben befindlichen Theile des Gemisches nicht zu stark erhitzt werden. Es ist jedoch, wenn man gute Ausbeute haben will, nicht rathsam, mehr als 20 bis 30 Grm. Säure auf einmal zu verarbeiten.

zu rectificiren, um vollständig chemisch reines, vom ersten bis letzten Tropfen constant siedendes Isoxylol zu erhalten. Unsere ersten Versuche waren mit Mesitylensäure ausgeführt, die auf die früher beschriebene Weise, durch Destillation mit Wasserdämpfen, gereinigt war. Als wir darauf die Säure in gröfserem Mafsstabe dargestellt und um Zeit zu ersparen sie nur durch Behandlung mit Zinn und Salzsäure gereinigt hatten, erhielten wir bei der Destillation derselben mit Aetzkalk zu unserem grofsen Erstaunen ein viel ungünstigeres Resultat. Das Product begann bei beträchtlich niedrigerer Temperatur zu sieden, und es war eine langdauernde fractionirte Destillation erforderlich, um reines Isoxylol daraus abzuscheiden. Wir hatten damals noch nicht die Erfahrungen gemacht, welche wir in der vierten Abhandlung dieser Untersuchungen*) mitgetheilt haben. Diese geben aber vollständigen Aufschlufs über die Ursache, weshalb die Resultate der letzteren Versuche von den zuerst erhaltenen abwichen. Da sich bei der Oxydation des Mesitylens mit verdünnter Salpetersäure neben Mesitylensäure die zweibasische Uvitinsäure bildet und diese, nach den Versuchen von Baeyer, bei der Destillation mit Kalk Toluol liefert, so mufsten wir nothwendig ein Gemenge von Toluol und Isoxylol erhalten, und damit stimmen denn unsere Beobachtungen auch vollständig überein.

Dafs das Isoxylol dieselbe Zusammensetzung wie das Xylol hat, ergab die folgende Analyse :

0,279 Grm. gaben 0,925 CO^2 = 0,25227 C und 0,238 H^2O = 0,02644 H.

	Berechnet		Gefunden
C^8	96	90,56	90,42
H^{10}	10	9,44	9,47
	106	100,00.	

*) Diese Annalen CXLVII, 292.

Das reine Isoxylol siedet constant bei 138 bis 139° und gleicht in allen seinen Eigenschaften vollständig dem Xylol.

Auch bei der Einwirkung chemischer Agentien verhält sich das Isoxylol fast genau so, wie das Xylol. Wir haben eine ziemliche Anzahl von Derivaten desselben dargestellt und diese sehr sorgfältig mit den entsprechenden Xylolabkömmlingen verglichen. Zu dem Zwecke haben wir der gröfseren Genauigkeit wegen die letzteren gröfstentheils von Neuem aus reinem Xylol dargestellt und die Versuche fast immer mit gleichen Mengen der einzelnen Verbindungen von verschiedenem Ursprunge neben einander ausgeführt. Bei so subtilen Isomerieverhältnissen ist dieses die einzig mögliche Untersuchungsmethode. Man darf sich in solchen Fällen weder auf die Angaben anderer Chemiker, noch auf sein eigenes Gedächtnifs verlassen. Ueberdiefs aber ist es bekannt, dafs sich derselbe Körper oft etwas verschieden verhält, etwas anders krystallisirt u. s. w., wenn man das eine Mal mit gröfseren Quantitäten als das andere Mal arbeitet.

Bei dieser vergleichenden Untersuchung haben wir aus leicht verständlichen Gründen nur diejenigen Reagentien auf das Isoxylol einwirken lassen, von denen wir wufsten, dafs sie mit dem Xylol krystallisirende und durch ihre Eigenschaften vorzugsweise gut characterisirte Verbindungen liefern.

Dinitroisoxylol, $C^8H^8(NO^2)^2$. — Das Isoxylol löst sich beim Eintröpfeln in kalt gehaltene rauchende Salpetersäure sehr leicht auf. Läfst man diese Lösung längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen, oder besser, erwärmt man sie kurze Zeit gelinde und giefst sie darauf in Wasser, so scheidet sich eine farblose feste Masse ab, die nach ein- oder zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol chemisch reine Dinitroverbindung ist.

0,2358 Grm. gaben 0,4212 CO^2 = 0,11487 C und 0,0982 H^2O = 0,01091 H.

	Berechnet		Gefunden
C^8	96	48,98	48,71
H^8	8	4,08	4,62
N^2	28	14,28	—
O^4	64	32,66	—
	196	100,00.	

Das Dinitroisoxylol krystallisirt aus Alkohol in langen farblosen glänzenden Prismen. Es ist in kaltem Alkohol wenig, in siedendem ziemlich leicht löslich und schmilzt bei 93°.

Weder bei der Darstellung dieser Verbindung noch in ihren Eigenschaften konnten wir irgend eine Verschiedenheit von dem Dinitroxylol wahrnehmen.

Trinitroisoxylol, $C^8H^7(NO^2)^3$. — Zur Darstellung dieser Verbindung wurde entweder der reine Kohlenwasserstoff oder das in der alkoholischen Mutterlauge gebliebene, mit etwas Mononitroverbindung verunreinigte Dinitroisoxylol mit einem Gemisch von concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure behandelt. Bei gelindem Erwärmen fand rasch vollständige Umwandlung in die Trinitroverbindung statt, welche durch Waschen mit kohlensaurem Natrium und Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wurde.

0,2607 Grm. gaben 0,381 CO^2 = 0,10391 C und 0,0691 H^2O = 0,00768 H.

	Berechnet		Gefunden
C^8	96	39,83	39,86
H^7	7	2,90	2,94
N^3	42	17,43	—
O^6	96	39,84	—
	241	100,00.	

In ihren Eigenschaften gleicht diese Verbindung so sehr dem Trinitroxylol, dafs wir keine Verschiedenheit beobachten

konnten. Sie ist, genau wie dieses, in kaltem Alkohol fast unlöslich, in siedendem sehr schwer löslich und schmilzt bei 175 bis 176°.

Wir haben aus diesen Nitroverbindungen Basen dargestellt und diese ebenfalls mit den vom Xylol abgeleiteten Basen verglichen.

Amidonitroisoxylol, C^8H^8, NO^2, NH^2. — Wir stellten diese Base genau auf dieselbe Weise wie früher die gleich zusammengesetzte Xylolverbindung dar (vgl. Fittig, Mattheïdes und Ahrens, diese Annalen CXLVII, 15). Sie krystallisirte aus Wasser und Alkohol genau so, wie das Amidonitroxylol, zeigte genau denselben Schmelzpunkt und war auf keine Weise von diesem zu unterscheiden.

Diamidonitroisoxylol, $C^8H^7, NO^2, (NH^2)^2$. — Die Darstellung dieser Base gelingt aufserordentlich leicht, wenn man das Trinitroisoxylol mit Alkohol und etwas concentrirtem Ammoniak übergiefst und durch die in einer Retorte bis nahe zum Sieden erhitzte Flüssigkeit während mehrerer Stunden einen raschen Strom von Schwefelwasserstoff leitet. Die intensiv rothe Lösung wird dann verdunstet und der Rückstand mit salzsäurehaltigem Wasser in der Kälte ausgezogen. Aus dem Filtrate scheidet Ammoniak die Base in Form eines gelben, sehr voluminösen Niederschlags ab, den man nur noch ein- oder zweimal aus siedendem Wasser oder aus Alkohol umzukrystallisiren braucht.

0,180 Grm. gaben 0,3476 CO^2 = 0,10428 C und 0,0966 H^2O = 0,01073 H.

	Berechnet		Gefunden
C^8	96	53,04	52,67
H^{11}	11	6,08	5,92
N^3	42	23,20	—
O^2	32	17,68	—
	181	100,00.	

Das Diamidonitroisoxylol krystallisirt aus Alkohol oder siedendem Wasser in zolllangen prachtvollglänzenden rubinrothen Prismen, die bei 212 bis 213° schmelzen, bei vorsichtigem Erhitzen sublimiren, in höherer Temperatur aber unter Abscheidung von Kohle sich zersetzen. Es ist wenig löslich in kaltem, ziemlich leicht in siedendem Wasser, leicht in Alkohol.

Diese Beobachtungen stimmen nicht vollständig mit den Angaben von Bussenius und Eisenstuck über das sogenannte „Nitropetroldiamin“ überein. Bussenius und Eisenstuck fanden den Schmelzpunkt etwas höher (bei 215°), und nach ihnen ist die Base in Wasser unlöslich, während wir die unserige durch Umkrystallisiren aus Wasser reinigten. Wir haben das Diamidonitroxylol aber aus reinem Trinitroxylol dargestellt und gefunden, dafs es absolut dieselben Eigenschaften wie das Diamidonitroisoxylol besitzt.

Wir haben die vergleichende Untersuchung dieser beiden Basen noch weiter ausgedehnt und gleiche Gewichtstheile derselben in der gleichen Menge verdünnter Salzsäure aufgelöst. Beide Lösungen wurden zur freiwilligen Verdunstung neben einander über Schwefelsäure gesetzt. Sie schieden, als sie hinreichend concentrirt waren, fast gleichzeitig das salzsaure Salz in langen, zu verästelten Gruppen vereinigten Nadeln ab, die aus der einen oder anderen Lösung erhalten ganz gleich aussahen. Beide Salze wurden darauf in Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure wieder gelöst und zu diesen Lösungen Platinchlorid gesetzt. Es schied sich Nichts ab und beim Versuch, die Lösungen durch Verdunsten in der Wärme zu concentriren, fand Zersetzung statt. Wir haben sie deshalb neben Schwefelsäure freiwillig verdunsten lassen und erhielten so aus beiden Lösungen sehr schön ausgebildete und einander täuschend ähnliche, rothe monokline Krystalle von ansehnlichen Dimensionen, die in

Salzsäure leicht löslich waren, von Wasser aber zersetzt wurden.

Die aus dem Isoxylol erhaltene Verbindung wurde analysirt.

I. 0,3007 Grm. des über Schwefelsäure getrockneten Salzes hinterließen beim Glühen 0,0915 Platin.

II. 0,1979 Grm. verloren beim Erhitzen auf 100° 0,0168 H^2O.

Aus diesen Bestimmungen ergiebt sich für das Salz die Formel :

$$C^8H^7, NO^2, (NH^2)^2 + 2\,HCl + PtCl^4 + 3\,H^2O.$$

	Berechnet		Gefunden
$C^8H^7, NO^2(NH^2)^2$, 2 HCl	254	39,24	—
Cl^4	142	21,93	—
Pt	197,4	30,49	30,43
3 H^2O	54	8,34	8,49
	647,4	100,00.	

Bussenius und Eisenstuck fanden für die aus dem Nitropetroldiamin erhaltene Verbindung, die nach ihnen in goldgelben sechsseitigen mikroscopischen Tafeln krystallisiren soll, dieselbe Formel.

Dibromisoxylol, $C^8H^8Br^2$. — Das Isoxylol wurde langsam unter guter Abkühlung mit überschüssigem Brom vermischt und nach 24stündigem Stehen das unverbundene Brom und die Bromwasserstoffsäure mit Natronlauge weggenommen. Es schied sich ein Oel ab, welches beim Schütteln vollständig zu einer Krystallmasse erstarrte. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol war die Verbindung rein.

0,218 Grm. gaben 0,311 AgBr = 0,13234 Br.

	Berechnet		Gefunden
C^8	96	36,36	—
H^8	8	3,03	—
Br^2	160	60,61	60,70
	264	100,00.	

Das Dibromisoxylol besitzt ebenfalls alle Eigenschaften des Dibromxylols, krystallisirt in grofsen perlmutterglänzenden Blättern, die bei 72° schmelzen. Es ist dieses der Schmelzpunkt der Dibromverbindung, welche aus dem synthetisch dargestellten Methyltoluol entsteht *). Der Schmelzpunkt des Dibromxylols wurde früher etwa 3° niedriger gefunden. Wir erwähnten schon damals, dafs wir auf diese geringe Differenz kein grofses Gewicht zu legen vermöchten, und wir glauben jetzt, dafs die Dibromverbindungen von allen drei Modificationen des Dimethylbenzols genau dieselben Eigenschaften besitzen.

Bei den sämmtlichen bisher beschriebenen Abkömmlingen des Isoxylols findet, wie man sieht, eine so vollständige Uebereinstimmung mit den gleich zusammengesetzten Derivaten des Xylols statt, dafs es uns bei der sorgfältigsten Vergleichung nicht möglich war, auch nur irgend eine Verschiedenheit wahrzunehmen. Man müfste danach das Isoxylol für vollständig identisch mit dem Xylol halten, und wir selbst würden zu diesem Schlusse gelangt sein, wenn wir unsere Untersuchung auf die Substitutionsproducte beschränkt hätten. Wir haben indefs auch das Verhalten des Isoxylols gegen Oxydationsmittel studirt, und hierbei traten uns sofort so in die Augen fallende Verschiedenheiten der beiden Kohlenwasserstoffe entgegen, dafs nicht allein von einer Identität derselben nicht die Rede sein, sondern dafs man sogar die Behauptung aussprechen kann, dafs es kaum zwei andere mit dem Benzol homologe Kohlenwasserstoffe giebt, welche sich gegen Oxydationsmittel so total verschieden verhalten, wie das Isoxylol und das Xylol.

Verhalten des Isoxylols gegen verdünnte Salpetersäure. — Es ist bekannt, dafs das Xylol von verdünnter Salpetersäure leicht in Toluylsäure verwandelt wird. Eine mit dem

---

*) Diese Annalen CXLVII, 27.

doppelten Volumen Wasser verdünnte Säure von 1,4 spec. Gewicht bewirkt diese Oxydation sehr rasch, aber es genügt dazu eine weit verdünntere Säure, und wenn es sich um die Darstellung von Toluylsäure handelt und man die Bildung von Nitrosäuren möglichst vermeiden will, ist es sehr zu empfehlen, eine wenigstens mit dem dreifachen Volumen Wasser verdünnte Säure anzuwenden. Als wir aber das Isoxylol mit Salpetersäure von der oben angegebenen stärkeren Concentration erhitzten, fand dem Anschein nach gar keine Einwirkung und keine Entwickelung rother Dämpfe statt. Das Erhitzen wurde zwei Tage fortgesetzt. Beim Erkalten schied sich keine Spur einer Säure ab. Das Ganze wurde jetzt mit einer grofsen Menge Wasser versetzt und unter zeitweiliger Erneuerung des Wassers so lange abdestillirt, bis das Destillat ungefähr $1^1/_2$ Liter betrug. War eine mit den Wasserdämpfen flüchtige Säure entstanden, so konnte man sicher sein, dafs bei weitem die gröfste Menge sich jetzt im Destillat befinden mufste. Beim Beginn der Destillation war viel unverändertes Isoxylol, verunreinigt mit einer kleinen Menge Nitroverbindung, übergegangen. Ohne dieses zu entfernen wurde das ganze Destillat mit kohlensaurem Natrium bis zur stark alkalischen Reaction versetzt und darauf bis auf das Volumen von etwa 2 CC. verdunstet. Mit Salzsäure angesäuert schied diese Lösung auch nach langem Stehen keine Spur von Säure ab. — Um uns von Zufälligkeiten unabhängig zu machen, haben wir den Versuch mit Isoxylol von einer späteren Darstellung wiederholt und 6 Tage mit der Salpetersäure erhitzt, aber dasselbe negative Resultat erhalten. Wir glauben uns daher zu dem Schlusse berechtigt, dafs das Isoxylol unter denselben Umständen, unter denen das Xylol leicht und rasch in Toluylsäure verwandelt wird, keine Spur von dieser Säure giebt und überhaupt nicht oxydirt wird. Aufser dem Benzol ist das Isoxylol, so weit uns be-

kannt, der einzige Kohlenwasserstoff der Benzolreihe, welcher dieses indifferente Verhalten gegen verdünnte Salpetersäure zeigt.

Verhalten des Isoxylols gegen Chromsäure. — Das Xylol wird bekanntlich durch ein Gemisch von saurem chromsaurem Kalium und verdünnter Schwefelsäure rasch und vollständig in Terephtalsäure verwandelt. Wenn man bei der Bereitung des Oxydationsgemisches die Verhältnisse benutzt, welche der Eine von uns in früheren Abhandlungen wiederholt angegeben hat, und nicht zu viel Kohlenwasserstoff anwendet, so sieht man nach kaum einstündigem Erhitzen die Terephtalsäure sich an den Gefäſswänden als ein leichtes, kaum krystallinisches weiſses Pulver abscheiden. Diese Art der Abscheidung und das Aussehen der Säure ist so characteristisch, daſs Jeder, der sich mit der Oxydation von Benzolkohlenwasserstoffen beschäftigt hat, fast sofort daraus auf die Bildung von Terephtalsäure schlieſsen kann.

Das Verhalten des Isoxylols beim Behandeln mit demselben Oxydationsgemisch ist ein ganz anderes. Es wird dadurch nur äuſserst langsam angegriffen, und erst nach mehrstündigem Kochen bemerkt man die Abscheidung von ziemlich groſsen glänzenden Prismen, in welche durch fortgesetztes Kochen allmälig die gröſste Menge des Kohlenwasserstoffs verwandelt wird. Diese Krystalle sind eine neue, mit der Terephtalsäure und Phtalsäure isomerische Säure, welche wir mit dem Namen *Isophtalsäure* bezeichnen wollen. Man erhält sie mit der gröſsten Leichtigkeit in vollständig reinem Zustande, wenn man, nach Beendigung der Oxydation, die Masse mit Wasser verdünnt, erkalten läſst, filtrirt und die mit kaltem Wasser ausgewaschenen Krystalle einmal aus siedendem Wasser umkrystallisirt.

Die Ausbeute an Isophtalsäure hängt von der Dauer der Einwirkung des Oxydationsgemisches ab. Wir haben wenig-

stens wiederholt die Beobachtung gemacht, dafs die Ausbeute eine weit geringere ist, wenn man bis zum vollständigen Verschwinden des Kohlenwasserstoffs erhitzt (wozu selbst bei sehr kleinen Mengen wenigstens ein 7- bis 8 tägiges Erhitzen erforderlich ist), als wenn man die Operation nach zwei Tagen unterbricht und den Rest von Kohlenwasserstoff abdestillirt. Im ersteren Falle geht, wenn man die Flüssigkeit nach dem Abfiltriren der Säure destillirt, eine sauer reagirende Flüssigkeit über, die, wie es scheint, Essigsäure enthält.

Dafs der Isophtalsäure dieselbe Formel, $C^8H^6O^4$, wie der Phtalsäure und der Terephtalsäure zukommt, zeigt die folgende Analyse der durch einmaliges Umkrystallisiren aus Wasser gereinigten Säure.

0,1824 Grm. gaben 0,3859 CO^2 = 0,10525 C und 0,0652 H^2O = 0,00724 H.

	Berechnet		Gefunden
C^8	96	57,83	57,70
H^6	6	3,62	3,97
O^4	64	38,55	—
	166	100,00.	

Die Isophtalsäure krystallisirt aus siedendem Wasser in zolllangen haarfeinen farblosen Prismen, die in der Regel die ganze Flüssigkeit durchsetzen. Sie ist fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in siedendem Wasser, leichter in Alkohol. Sie schmilzt erst über 300°, verflüchtigt sich aber theilweise schon bei niedrigerer Temperatur und läfst sich ohne wesentliche Zersetzung sublimiren.

Diese Eigenschaften unterscheiden sie so scharf von der in Wasser und Alkohol unlöslichen, nicht krystallisirbaren Terephtalsäure, dafs jeder andere Nachweis von Verschiedenheit überflüssig ist. Gröfsere Aehnlichkeit zeigt die Isophtalsäure mit der Phtalsäure, aber auch von dieser ist sie ganz

verschieden. Nach allen Angaben krystallisirt die Phtalsäure in perlmutterglänzenden Blättchen. Wir haben nun freilich gefunden, daſs die ganz reine Phtalsäure, wie wir sie aus Phtalsäure-Anhydrid erhielten, aus Wasser auch in Prismen krystallisiren kann, aber diese Prismen sind kurz und dick und total verschieden von den langen haarförmigen Krystallen der Isophtalsäure. Auſserdem aber ist die Phtalsäure in siedendem Wasser viel leichter löslich und schmilzt bei weit niedrigerer Temperatur [bei 175° nach Carius *), bei 184° nach Lossen **)], als die Isophtalsäure.

Auch die Salze der Isophtalsäure sind total verschieden von den gleich zusammengesetzten phtalsauren und terephtalsauren Salzen.

Isophtalsaures Baryum, $BaC^8H^4O^4 + 3H^2O$. — Wurde durch Kochen der freien Säure mit Wasser und kohlensaurem Baryum bis zum Aufhören der sauren Reaction erhalten. Es ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt erst aus der auf ein sehr geringes Volumen eingedampften Lösung beim Erkalten in feinen farblosen Nadeln. Das phtalsaure und terephtalsaure Baryum dagegen sind nach allen Angaben in Wasser schwer löslich und werden aus der Lösung des Ammoniumsalzes durch Chlorbaryum gefällt.

I. 0,3285 Grm. des bei 160° getrockneten Salzes gaben 0,2555 $BaSO^4$ = 0,1502 Ba.

II. 0,1776 Grm. des bei 160° getrockneten Salzes gaben 0,1389 $BaSO^4$ = 0,08166 Ba.

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
$C^8H^4O^4$	164	54,48	—	—
Ba	137	45,52	45,72	45,98
	301	100,00.		

*) Zeitschr. f. Chemie, neue Folge, III, 632.

**) Diese Annalen CXLIV, 76.

III. 0,2409 Grm. des durch längeres Verweilen neben Schwefelsäure getrockneten Salzes verloren beim Erhitzen auf 160° 0,0367 H^2O.

	Berechnet		Gefunden
Ba $C^8H^4O^4$	301	84,79	—
3 H^2O	54	15,21	15,23
	355	100,00.	

Isophtalsaures Calcium, Ca $C^8H^4O^4 + 2^1/_2$ H^2O. — Wurde in derselben Weise wie das Baryumsalz dargestellt. Es ist viel weniger in Wasser löslich, als das Baryumsalz, aber doch beträchtlich leichter als die Calciumsalze der beiden isomeren Säuren. Beim langsamen Verdunsten seiner Lösung auf dem Wasserbade scheidet es sich an der Oberfläche in feinen farblosen Nadeln ab. Filtrirt man jetzt heifs ab, so setzt sich beim Erkalten nur noch eine sehr geringe Menge von Krystallen ab. Das Salz ist demnach in heifsem Wasser nur wenig löslicher, als in kaltem. Das in der Hitze abgeschiedene Salz verhält sich darin ähnlich, wie das terephtalsaure Calcium, dafs es sich erst bei längerem Kochen mit einer verhältnifsmäfsig grofsen Menge Wasser wieder auflöst. Wird diese Lösung siedend filtrirt, so scheidet sich daraus weder beim Erkalten, noch nach längerem Stehen etwas ab.

I. 0,202 Grm. des bei 160° getrockneten Salzes lieferten 0,0549 CaO = 0,03921 Ca.

II. 0,2191 Grm. des bei derselben Temperatur getrockneten Salzes gaben 0,0589 CaO = 0,04207 Ca.

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
$C^8H^4O^4$	164	80,40	—	—
Ca	40	19,60	19,41	19,20
	204	100,00.		

III. 0,2461 Grm. des durch dreitägiges Stehen über Schwefelsäure getrockneten Salzes verloren beim Erhitzen auf 160° 0,0441 H^2O.

IV. 0,265 Grm. des auf dieselbe Weise getrockneten Salzes verloren bei 160° 0,0467 H^2O.

	Berechnet		Gefunden	
			III.	IV.
Ca $C^8H^4O^4$	204	81,93	—	—
$2^1/_2$ H^2O	45	18,07	17,92	17,63
	249	100,00.		

Isophtalsaures Kalium, K^2 $C^8H^4O^4$. — Wurde durch genaues Ausfällen des gelösten Baryumsalzes mit schwefelsaurem Kalium und Verdunsten des Filtrates dargestellt und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Es ist in Wasser leicht, in Alkohol schwieriger löslich und krystallisirt aus dem letzteren Lösungsmittel in büschelförmig vereinigten farblosen Nadeln.

Isophtalsaures Silber, Ag^2 $C^8H^4O^4$. — Ist ein farbloser, in kaltem und heifsem Wasser unlöslicher amorpher Niederschlag, den salpetersaures Silber in der Lösung eines der vorher beschriebenen Salze erzeugt. Der Niederschlag wurde mit kaltem Wasser gewaschen und bei 100° getrocknet. Die Analyse dieses Salzes ist mit ähnlichen Schwierigkeiten, wie die des phtalsauren Salzes *) verbunden. Freilich verpufft es nicht, aber es bläht sich beim Erhitzen plötzlich aufserordentlich auf, und verhält sich, auf dem Platinblech vorsichtig erhitzt, fast ganz so wie das Sulfocyanquecksilber.

I. 0,2325 Grm. gaben 0,22 CO^2 = 0,06 C und 0,025 H^2O = 0,00278 H.

II. 0,181 Grm. hinterliefsen 0,102 Ag.

	Berechnet		Gefunden
C^8	96	25,26	25,81
H^4	4	1,05	1,19
Ag^2	216	56,84	56,24
O^4	64	16,85	—
	380	100,00.	

*) Vgl. Lossen, diese Annalen CXLIV, 75.

Wir haben die Untersuchung des Isoxylols einstweilen nicht weiter ausgedehnt. Die beschriebenen Versuche dürften indefs genügen, um die Frage zu entscheiden, ob das Isoxylol und das Xylol identisch oder nur isomerisch sind. Wir glauben, dafs zwei Kohlenwasserstoffe, welche sich bei der Oxydation so vollständig verschieden verhalten, unmöglich als identisch angesehen werden können. Es ist uns von befreundeter Seite der Einwurf gemacht worden, dafs die beobachteten Abweichungen von Zufälligkeiten bei der Ausführung der Versuche, von geringen Verunreinigungen des Materials abhängen könnten, die die Reactionen beeinflufst und gleichsam von ihrem sonstigen regelmäfsigen Verlauf abgelenkt hätten. Wir können diesen Einwurf für zutreffend nicht erachten, denn zunächst besafs unser Isoxylol alle Eigenschaften eines chemisch reinen Kohlenwasserstoffs; aber wenn wir auch zugeben wollten, dafs es noch mit irgend einer fremden Substanz verunreinigt gewesen wäre, so konnte doch diese unmöglich so aufserordentlich wesentliche Verschiedenheiten im Verhalten bewirken. Eine Verunreinigung kann nicht die Ursache sein, dafs derselbe Kohlenwasserstoff von derselben Salpetersäure das eine Mal sehr leicht in Toluylsäure verwandelt wird, und das andere Mal keine Spur von dieser Säure liefert. Eben so undenkbar ist es, dafs eine Verunreinigung das Xylol veranlassen sollte, anstatt, wie gewöhnlich, in Terephtalsäure, bei sonst ganz gleicher Behandlung vollständig und ohne Bildung einer Spur von dieser Säure in die davon so gänzlich verschiedene Isophtalsäure überzugehen. Wenn wir geringen Verunreinigungen einen derartigen Einflufs zuschreiben wollten, so würden die Ergebnisse aller Forschungen über Isomerie vollständig illusorisch werden.

Mehr scheinbare Berechtigung dürfte ein anderer Einwurf haben, den man uns machen könnte, dafs nämlich das

Isoxylol ein Gemenge von Xylol mit einem isomerischen Kohlenwasserstoff sei, und dafs die von uns erhaltenen Substitutionsproducte von dem Xylol, das Oxydationsproduct aber von dem beigemengten isomeren Kohlenwasserstoff herrühren. Auch diesen Einwurf müssen wir im Voraus zurückweisen, denn abgesehen von der Unwahrscheinlichkeit, dafs die Mesitylensäure gleichzeitig zwei isomere Kohlenwasserstoffe liefere, ist es einerseits ganz unverständlich, was dann bei der Oxydation aus dem Xylol geworden sein sollte. Wir heben nochmals hervor, dafs zur Oxydation unseres Kohlenwasserstoffs eine viel längere Zeit erforderlich war, als zur Oxydation des Xylols, und dafs die Isophtalsäure sich vollständig in siedendem Wasser löste und daraus bis auf die letzte Spur krystallisirte, demnach keine Terephtalsäure beigemengt enthalten konnte. Andererseits aber hätten sich doch beim Behandeln mit Brom und Salpetersäure auch die Substitutionsproducte des isomeren Kohlenwasserstoffs bilden müssen, deren Vorhandensein uns nicht hätte entgangen sein können. Alle Substitutionsproducte des Isoxylols aber waren mit derselben Leichtigkeit in reinem Zustande zu erhalten, wie diejenigen des Xylols.

Nach unserer Ansicht kann kein Zweifel darüber bestehen, dafs die beiden Kohlenwasserstoffe nur isomerisch sind. Anders aber verhält es sich mit den Substitutionsproducten, welche beide liefern. Wir müssen diese so lange für identisch halten, bis wir selbst oder Andere Verschiedenheiten derselben aufgefunden haben. Vom Standpunkte der Theorie wird man es vielleicht für unmöglich halten, dafs zwei isomerische Kohlenwasserstoffe dieselben Substitutionsproducte, aber verschiedene Oxydationsproducte liefern können, und man wird deshalb vielleicht die Substitutionsproducte gleichfalls für nur isomerisch halten. Wir glauben indefs, dafs unsere Kenntnisse über Isomerieverhältnisse augenblick-

lich noch zu sehr beschränkt sind, um, wie es freilich in neuerer Zeit wiederholt geschehen ist, Substanzen, bei denen in keiner Weise Verschiedenheiten entdeckt werden können, aus theoretischen Gründen für verschieden zu erklären. Die Chemie ist noch nicht so weit ausgebildet, dafs man das Fundament der Thatsachen und Versuche verlassen und theoretische Speculationen das Uebergewicht gewinnen lassen darf. Verbindungen, deren Verschiedenheit, um mit Kolbe*) zu sprechen, mit unseren augenblicklichen Hülfsmitteln nicht mehr erkennbar sind, müssen eben so lange, bis neue feinere Beobachtungsmittel entdeckt sind, als nicht verschieden, als identisch angesehen werden. Verfahren wir anders, so entziehen wir der Wissenschaft jedes Fundament und verlieren uns in abstracten Ideen.

Für ein Isomerieverhältnifs, wie das zwischen Xylol und Isoxylol, giebt es freilich, so weit uns bekannt, nicht eine einzige Analogie, und wir verhehlen uns es durchaus nicht, dafs manche Chemiker die Resultate der obigen Versuche für unwahrscheinlich halten werden. Wir selbst haben anfänglich an der Identität der Substitutionsproducte gezweifelt, und wir haben aus diesem Grunde nach der Beendigung der eigentlichen Arbeit auch mit der Publikation dieser Abhandlung gezögert, bis wir uns durch eine vollständige Wiederholung der hauptsächlichsten Versuche mit neu dargestelltem Isoxylol von der Richtigkeit unserer Beobachtungen überzeugt haben.

Das Verständnifs dieses Isomerieverhältnisses wird noch mehr erschwert, wenn wir auch das synthetisch dargestellte Dimethylbenzol, das *Methyltoluol*, in den Kreis der Betrachtung hineinziehen. Dieses liefert, wie wir früher **) gezeigt

*) Zeitschr. f. Chemie u. Pharm. 1864.

**) Diese Annalen CXLVII, 17.

haben, Substitutionsproducte, von denen zum mindesten die Di- und Trinitroverbindung ganz verschieden von den entsprechenden Derivaten des Xylols sind; dagegen geht es, wie das Xylol, bei der Oxydation in Toluylsäure und Terephtalsäure über. Das Methyltoluol verhält sich demnach gerade entgegengesetzt, wie das Isoxylol zum Xylol.

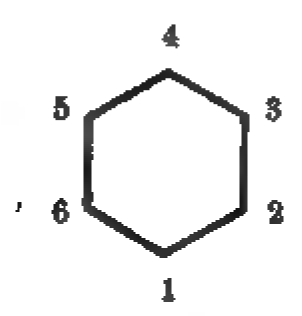
Wir enthalten uns einstweilen jeder Hypothese und jedes Versuches, diese Thatsachen zu erklären, weil wir den Gegenstand erst dann für spruchreif halten, wenn andere ähnliche Fälle bekannt sind. Auf die Wahrscheinlichkeit der Existenz wenigstens eines solchen Falles hat der Eine von uns schon früher hingewiesen. Das Mesitylen nämlich und das Pseudocumol, welche ohne allen Zweifel verschieden sind und ganz verschiedene Oxydationsproducte liefern, scheinen identische Tribrom- und Trinitroverbindungen zu geben. Wir sind mit der näheren Untersuchung dieser Verbindungen beschäftigt und haben uns zu dem Zwecke bereits eine gröfsere Quantität von reinem Pseudocumol durch Synthese bereitet.

Hervorheben wollen wir jedoch noch, dafs die Hypothese von Kekulé, welche viele Thatsachen in einfachster Weise verständlich macht, zur Erklärung dieser Isomeriefälle, wie uns scheint, nicht ausreichend ist.

Betrachten wir zunächst die von Kekulé in den Vordergrund gestellte und in seinem Lehrbuche allein berücksichtigte Hypothese, dafs die 6 Wasserstoffatome des Benzols gleichwerthig sind. Man hat dann nach Kekulé *) das Sechseck :

---

*) Diese Annalen CXXXVII, 158; Lehrbuch Bd. II, 514.



Für das Dimethylbenzol sind danach eben so, wie für das Dibrombenzol, nur drei isomere Modificationen möglich, in welchen die Methylatome die Stellungen 1 : 2 — 1 : 3 und 1 : 4 haben.

Von den drei bekannten Modificationen würde nach Kekule's Auffassung im synthetischen Methyltoluol die Stellung 1 : 2, im Xylol 1 : 4 anzunehmen sein, und für das Isoxylol bliebe dann nur noch die Stellung 1 : 3 übrig.

Eben so ist die Existenz von drei Modificationen des Dicarboxylbenzols $C^6H^4\begin{cases}COHO\\COHO\end{cases}$ möglich. Diese sind die Phtalsäure, die Terephtalsäure und die Isophtalsäure. In der dem Xylol entsprechenden Terephtalsäure wäre die Stellung 1 : 4, in der Phtalsäure, wie auch die Versuche von Graebe und Born *) zu ergeben scheinen, die Stellung 1 : 2 und in der Isophtalsäure die Stellung 1 : 3 anzunehmen. Die drei Modificationen des Dimethylbenzols müssen dann bei der Oxydation in die entsprechenden Modificationen des Dicarboxylbenzols übergehen. Das ist beim Xylol und beim Isoxylol in der That der Fall, aber das synthetische Methyltoluol geht nicht in Phtalsäure über. In Bezug hierauf kann kein Zweifel herrschen, weil es ganz unmöglich ist, Phtalsäure und Terephtalsäure mit einander zu verwechseln. Wir haben **) die erhaltene Säure lange Zeit mit siedendem Wasser ausgewaschen, was bei der Phtalsäure wegen ihrer Leichtlös-

*) Diese Annalen CXLII, 330.

**) Vgl. diese Annalen CXXXVI, 311.

lichkeit ganz unmöglich gewesen wäre. Auch das Aethyl- und Amyltoluol hätten dann Phtalsäure liefern müssen, aber bei allen entstand Terephtalsäure. Diese nicht wegzuläugnende Thatsache läfst sich nur durch die Annahme erklären, dafs bei der Oxydation des Methyltoluols das Methylatom oder das daraus entstehende Carboxyl seinen Platz im Benzol mit einem anderen vertauscht. Eine solche Annahme halten wir aber für unzulässig, weil durch Hinzuziehung derartiger Hypothesen jede, selbst die unrichtigste Theorie zur Erklärung aller Thatsachen ausreichen würde.

Bei der Oxydation macht indefs nur das synthetische Methyltoluol eine Ausnahme, während das Xylol und das Isoxylol sich so verhalten, wie die Theorie es verlangt. Ganz im Stiche läfst uns diese Hypothese von Kekulé aber, wenn es sich um eine Erklärung handelt, weshalb das Isoxylol dieselben Substitutionsproducte, wie das Xylol liefert. Bei der verschiedenen Stellung der Methylatome ist es ganz unmöglich, dafs die vier oder fünf in das Benzol eingetretenen Elemente oder Atomcomplexe dieselbe relative Stellung zu einander annehmen können.

Um die gleichen Eigenschaften der Substitutionsproducte zu erklären, müfste man seine Zuflucht zu einer neuen Hypothese nehmen, dafs nämlich die Verschiedenheit der Stellungen :

$$C^6H^2 - CH^3 - Br - CH^3 - Br$$

und $$C^6H^2 - CH^3 - Br - Br - CH^3$$

oder der Stellungen :

$$C^6H - NO^2 - CH^3 - NO^2 - CH^3 - NO^2$$

und $$C^6H - NO^2 - CH^3 - NO^2 - NO^2 - CH^3$$

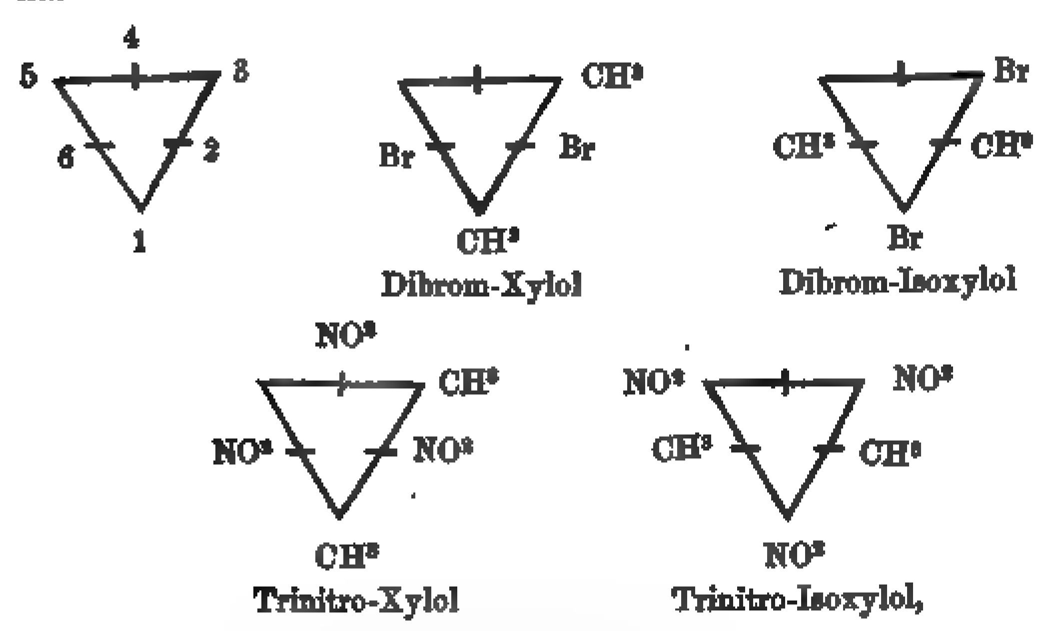
einen bemerkbaren Einflufs auf die Eigenschaften der Verbindungen nicht ausübe.

Wir halten es für angemessen, so lange von solchen Hypothesen zu abstrahiren, bis durch zahlreiche andere Ver-

suche die Zulässigkeit derselben erwiesen ist, und müssen bis dahin diese Hypothese von Kekulé als ungenügend zur Erklärung dieser Isomeriefälle bezeichnen.

Auch nach Kekulé's zweiter Hypothese *) dürften sich ohne Hinzuziehung anderer Hypothesen diese Thatsachen schwerlich genügend erklären lassen.

Nehmen wir einmal für die beiden Kohlenwasserstoffe die dieser Hypothese, wie uns scheint, günstigste Stellung, nämlich :



Dibrom-Xylol Dibrom-Isoxylol

Trinitro-Xylol Trinitro-Isoxylol,

für das Xylol die Stellung 1 : 3 und für das Isoxylol die Stellung 2 : 6 an, so ist allerdings bei den Dibromverbindungen beider Kohlenwasserstoffe die Stellung

$$C^6H^3 - Br - CH^3 - Br - CH^3$$

und bei den beiden Trinitroverbindungen die Stellung

$$C^6H - NO^2 - CH^3 - NO^2 - CH^3 - NO^2$$

möglich, aber da bei den Xylolderivaten das Brom und die Nitrogruppen, wie Kekulé sich ausdrückt, im Innern des Moleculs liegen, die Methylatome aber äufseren Wasserstoff ersetzen, während bei den Isoxylolverbindungen das Umgekehrte stattfindet, so müfsten die Substitutionsproducte doch verschieden von einander sein.

---

*) Diese Annalen CXXXVII, 159.

Auch die Bildung von Terephtalsäure aus dem Methyltoluol bleibt nach dieser Hypothese unerklärt, mag man im Methyltoluol die Stellung 1 : 2 oder 1 : 4 annehmen. Wir würden indefs, wenn diese Hypothese in jeder anderen Hinsicht sich als genügend erwiese, darauf kein sehr grofses Gewicht legen, weil wir die so erhaltene Säure nicht so genau untersucht und mit der Terephtalsäure verglichen haben, dafs wir ihre absolute Identität mit derselben behaupten können. Als unzweifelhaft können wir nur das hinstellen, dafs sie ganz verschieden von der Phtalsäure und Isophtalsäure ist und die allergröfste Aehnlichkeit mit der Terephtalsäure besitzt.

Nach dieser zweiten Hypothese von Kekulé aber sind vier Modificationen des Dicarboxylbenzols möglich, und die vierte, bislang unbekannte Modification könnte immerhin eine der Terephtalsäure in den Haupteigenschaften gleichende und nur wenig davon verschiedene Säure sein.

Man sieht, dafs diese Hypothese, wenn gleich ebenfalls ungenügend, doch wahrscheinlicher als die erstere erscheint, und wir wollen noch bemerken, dafs nach derselben auch der ungleich gröfsere Widerstand, den das Isoxylol der Oxydation entgegensetzt, leicht erklärlich ist, da sich die beiden Methylatome in demselben an einer schwerer zugänglichen Stelle als im Xylol befinden.

Göttingen, den 6. Mai 1868.

Ueber einige neue Benzylderivate der Salicylreihe;

von *W. H. Perkin**).

Vergleicht man die Formeln des Benzoïns und der Benzilsäure mit denen des Salicylwasserstoffs und der Salicylsäure, so bemerkt man, dafs die ersteren von den letzteren um C_7H_6 verschieden sind :

$C_{14}H_{12}O_2$ Benzoïn	—	C_7H_6	=	$C_7H_6O_2$; Salicylwasserstoff
$C_{14}H_{12}O_3$ Benzilsäure	—	C_7H_6	=	$C_7H_6O_3$. Salicylsäure

Könnte man also in dem Salicylwasserstoff und der Salicylsäure 1 Aeq. Wasserstoff durch Benzyl (C_7H_7) ersetzen, so würde man Isomere zu dem Benzoïn und der Benzilsäure erhalten. — In dem Folgenden berichte ich über einige Versuche, welche ich in dieser Richtung ausgeführt habe.

Einwirkung des Benzylchlorürs auf Natriumsalicylwasserstoff.

Erhitzt man ein Gemische äquivalenter Mengen Natriumsalicylwasserstoff (salicylsaures Natrium) und Benzylchlorür mit dem mehrfachen Volum Alkohol in einer zugeschmolzenen Röhre 3 bis 4 Stunden lang auf 120 bis 140° C., so findet chemische Einwirkung unter Bildung von Chlornatrium statt. Nach dem Abfiltriren dieses Salzes und Beseitigen des überschüssigen Alkohols durch Verdampfen wird eine dickölige Substanz erhalten, welche bei der Destillation nur eine kleine Menge unterhalb 320° C. übergehender Substanz giebt;

---

*) Journal of the Chemical Society, new series, VI, 122.

weitaus die gröfsere Menge geht oberhalb des Umfangs des Quecksilberthermometers als ein dickes gelbes Oel über. Zur Reinigung dieses öligen Destillates wird es erst mit einer Lösung von Kaliumhydrat geschüttelt und dann mit einer concentrirten Lösung von zweifach-schwefligsaurem Natrium, mit welcher es sich langsam vereinigt. Man mufs es mit dem letzteren Reagens 2 bis 3 Tage lang unter öfterem Schütteln oder Umrühren in Berührung lassen; sonst kann Etwas von jenem Product unverbunden bleiben und verloren gehen. Die auf diese Art erhaltene krystallinische Verbindung wird auf einem Filtertuche gesammelt, das überschüssige zweifach-schwefligsaure Natrium abfliefsen gelassen und abgeprefst, und die rückständige Verbindung in sehr kaltem Wasser aufgelöst. Aether wird dann zugesetzt, um ölige Verunreinigungen zu beseitigen, und die klare wässerige Lösung mittelst kohlensauren Natriums alkalisch gemacht. Der in solcher Weise abgeschiedene neue Körper wird in Aether aufgenommen und nach dem Verdampfen des Aethers aus der ätherischen Lösung als ein farbloses zähflüssiges Oel erhalten, welches bei ruhigem Stehen tagelang flüssig bleibt aber geschüttelt allmälig erstarrt. Er kann dann durch Umkrystallisiren aus Alkohol ganz rein dargestellt werden. Die bei der Analyse dieses Körpers erhaltenen Zahlen entsprechen der Formel $C_{14}H_{12}O_2$:

	berechnet		gefunden		
C_{14}	168	79,24	79,31	78,97	79,03
H_{12}	12	5,66	5,91	5,95	5,71
O_2	32	15,10	—	—	—
	212	100,00.			

Dieser Körper ist also Salicylwasserstoff, dessen Phenol-Wasserstoffatom durch Benzyl ersetzt ist. Ich schlage deshalb vor, ihn als *Benzylsalicylwasserstoff* zu bezeichnen. Für seine Bildung läfst sich die Gleichung geben :

$$\left(\begin{matrix} CO, H \\ C_6H_4 \\ Na \end{matrix}\Big\} O\right) + C_7H_7Cl = \left(\begin{matrix} CO, H \\ C_6H_4 \\ C_7H_7 \end{matrix}\Big\} O\right) + NaCl.$$

Natriumsalicylwasserstoff — Benzylsalicylwasserstoff

Wie vorausgesehen, ist der Benzylsalicylwasserstoff nicht identisch sondern nur isomer mit dem Benzoïn. Er schmilzt bei 46° C., während das Benzoïn bei 120° C. schmilzt. Mit concentrirter Schwefelsäure bildet er eine gelbe Lösung, während das Benzoïn unter denselben Umständen eine carmoisinrothe giebt. Mit alkoholischer Lösung von Kaliumhydrat giebt er eine gelbe Flüssigkeit, während das Bezoïn eine violette Färbung hervorbringt.

Der Benzylsalicylwasserstoff siedet bei einer oberhalb des Spielraums des Quecksilberthermometers liegenden Temperatur. Kalt besitzt er einen schwasch aromatischen Geruch, welcher in etwas dem von Gewürznelken ähnlich ist; aber wenn er erhitzt wird, ist sein Dampf reizend und erstickend. Er ist leicht löslich in Aether, Vierfach-Chlorkohlenstoff, Benzol, und auch in siedendem Alkohol, aus welcher Lösung er bei dem Erkalten derselben in glänzenden durchsichtigen, flachen schief-rhombischen Prismen auskrystallisirt. In siedendem Wasser löst er sich in geringer Menge; die Lösung trübt sich bei dem Erkalten und scheidet beim Stehen eine kleine Menge des Körpers in Krystallen aus.

Brom und auch Salpetersäure wirken auf den Benzylsalicylwasserstoff ein, aber die Derivate scheinen unkrystallisirbare Substanzen zu sein.

Wie bereits zu ersehen war, ist dieser Körper ein Aldehyd und verbindet er sich mit zweifach-schwefligsauren Alkalien. Diese Verbindungen bilden sich jedoch nicht leicht, wenn reiner Benzylsalicylwasserstoff angewendet wird, wohl wegen des festen Zustandes des letzteren und der Unlöslichkeit der resultirenden Verbindungen in der Lösung der

zweifach-schwefligsauren Alkalien; deshalb ist es besser, zu ihrer Darstellung den rohen öligen Benzylsalicylwasserstoff anzuwenden. Die Verbindung mit zweifach-schwefligsaurem Natrium bildet, wenn man sie über Schwefelsäure krystallisiren läfst, schöne kleine glimmerartige Krystalle, welche stark brennend schmecken.

Wird der Benzylsalicylwasserstoff mit Essigsäureanhydrid 3 bis 4 Stunden lang auf 150° C. erhitzt, so erhält man ein öliges Product, anscheinend eine directe Verbindung. Wird diese Verbindung mit Wasser auf 150° C. erhitzt, so zersetzt sie sich unter Bildung von Essigsäure.

Einwirkung des Benzylchlorürs auf gaultheriasaures Natrium.

Wenn Benzylchlorür mit gaultheriasaurem Natrium und Alkohol in einer zugeschmolzenen Röhre auf 100° erwärmt wird, so tritt leicht Einwirkung ein, welche nach 4- bis 5stündigem Digeriren im Allgemeinen eine vollständige geworden ist. Wird das Product von dem entstandenen Chlornatrium abfiltrirt und das Filtrat zur Entfernung des Alkohols im Wasserbad eingedampft, so erhält man ein ziemlich zähflüssiges Oel, welches bei der Rectification eine beträchtliche Menge eines oberhalb 320° C. siedenden Destillates giebt; dieses besteht aus rohem benzylsalicylsaurem Methyl.

Zur Darstellung der Säure aus diesem Producte wird das letztere durch Kochen mit alkoholischem Kaliumhydrat zersetzt. Nach Entfernung des Alkohols durch Verdampfen wird ein rohes taigiges Kaliumsalz erhalten, welches auf dem überschüssig angewendeten Kaliumhydrat schwimmt, das als klare Flüssigkeit zurückbleibt und abgegossen werden kann. Das Kaliumsalz wird dann in Wasser gelöst und zur Entfernung öliger Verunreinigungen mit Aether geschüttelt, und die klare wässerige Lösung wird mittelst Chlorwasserstoff-

säure zersetzt; die neue Säure scheidet sich dann als ein Oel ab, welches im Verlaufe von 24 Stunden erstarrt. Sie wird dann 1- oder 2mal aus Alkohol oder besser aus Vierfach-Chlorkohlenstoff umkrystallisirt. Sie ergab bei der Analyse Zahlen, welche der Formel $C_{14}H_{12}O_3$ entsprechen :

	berechnet		gefunden	
C_{14}	168	73,68	73,53	73,70
H_{12}	12	5,27	5,33	5,54
O_3	48	21,05	—	—
	228	100,00.		

Diese Substanz ist also Salicylsäure, in welcher das Phenol-Wasserstoffatom durch Benzyl ersetzt ist. Ich schlage demgemäfs vor, sie als *Benzylsalicylsäure* zu benennen. Ihre Bildung erklärt sich gemäfs den Gleichungen :

$$\text{I.}\quad \left[\begin{matrix}\left.\begin{matrix}Me\\CO\end{matrix}\right\}O\\\left.\begin{matrix}C_6H_4\\Na\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right] + C_7H_7Cl = \left[\begin{matrix}\left.\begin{matrix}Me\\CO\end{matrix}\right\}O\\\left.\begin{matrix}C_6H_4\\C_7H_7\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right] + NaCl;$$

Natriumsalicyls. Methyl (Gaultherias. Natrium) — Benzylsalicyls. Methyl

$$\text{II.}\quad \left[\begin{matrix}\left.\begin{matrix}Me\\CO\end{matrix}\right\}O\\\left.\begin{matrix}C_6H_4\\C_7H_7\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right] + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = \left[\begin{matrix}\left.\begin{matrix}K\\CO\end{matrix}\right\}O\\\left.\begin{matrix}C_6H_4\\C_7H_7\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right] + MeHO;$$

Benzylsalicyls. Methyl — Benzylsalicyls. Methyl

$$\text{III.}\quad \left[\begin{matrix}\left.\begin{matrix}K\\CO\end{matrix}\right\}O\\\left.\begin{matrix}C_6H_4\\C_7H_7\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right] + HCl = \left[\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\CO\end{matrix}\right\}O\\\left.\begin{matrix}C_6H_4\\C_7H_7\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right] + KCl.$$

Benzylsalicyls. Kalium — Benzylsalicylsäure

Die Benzylsalicylsäure schmilzt bei 75° C. und bildet bei dem Erkalten ein zähflüssiges Oel, welches bei dem Reiben mit einem Glasstabe verworren krystallisirt. Sie ist äufserst löslich in siedendem und leichtlöslich selbst in kaltem Alkohol; sie krystallisirt aus diesem Lösungsmittel in kleinen Tafeln. Bei einem Versuche, bei welchem rohe Säure in

etwas verdünntem Alkohol aufgelöst war, schied sich zuerst ein Oel aus, aber nach etwa 24stündigem Stehen waren schöne durchsichtige Tafeln der reinen Säure, von 1/8 Zoll Durchmesser, in der öligen Flüssigkeit und in die klare Lösung hineinragend angeschossen. Mit Wasser gekocht löst sich diese Säure in geringer Menge, und wenn die Lösung eine Zeit lang steht, scheidet sie die Säure in dünnen glänzenden Tafeln aus.

Die Benzylsalicylsäure ist isomer mit der Benzilsäure, giebt aber nicht die farbigen Reactionen der letzteren, und auch nicht die violette Färbung der Salicylsäure mit Eisenoxydsalzen.

Benzylsalicylsaures Ammonium. — Die Benzylsalicylsäure löst sich in Ammoniakflüssigkeit, und nach Verjagen des überschüssigen Alkali's durch Kochen wird eine klare Lösung erhalten; aber diese zersetzt sich bei dem Eindampfen zur Trockne unter Ausscheidung der Säure.

Benzylsalicylsaures Silber. — Diese Verbindung wird erhalten durch Zusatz von salpetersaurem Silber zu dem Ammoniumsalz. Sie scheidet sich als ein rein weifser Niederschlag aus, welcher in Wasser etwas löslich ist. Da oft mit dieser Verbindung eine kleine Menge freier Benzylsalicylsäure niedergerissen wird, namentlich wenn das zur Darstellung angewendete Ammoniumsalz zu lange gekocht war, mufs man das Salz mit Alkohol sowohl als mit Wasser waschen. Es mufs im leeren Raume getrocknet werden, da es im Wasserbade schmilzt. Seine Zusammensetzung ergab sich entsprechend der Formel $C_{14}H_{11}AgO_3$:

	berechnet		gefunden	
C_{14}	168	50,15	50,20	
H_{11}	11	3,28	3,56	
Ag	108	32,23	31,63	31,80
O_3	48	14,34	—	
	335	100,00.		

Benzylsalicylsaures Blei. — Wird essigsaures Blei zu einer Lösung von benzylsalicylsaurem Ammonium gesetzt, so scheidet sich das Salz in Form eines wolkigen weifsen Niederschlages aus.

Benzylsalicylsaures Quecksilber ist ein weifser Niederschlag.

Benzylsalicylsaures Kupfer ist ein blafs-apfelgrüner Niederschlag.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Innsbruck.

1. Untersuchungen über die Oxybenzoësäure;

von Prof. Dr. *L. Barth.*

In einer früheren Abhandlung habe ich gezeigt, wie aus der Paraoxybenzoësäure durch das Zwischenglied des Bromsubstitutionsproductes $\Theta_7H_5Br\Theta_3$ Protocatechusäure entsteht, und später ist es mir gelungen, durch Wiederholung desselben Verfahrens aus der Protocatechusäure Gallussäure zu erzeugen. Es ergab sich hierbei die merkwürdige Thatsache, dafs Benzoësäure und Gallussäure die Endglieder einer durch steigenden Sauerstoffgehalt von der ersteren sich ableitenden Reihe sind, die in ihren Zwischengliedern verschiedene Isomerieen zeigt, über deren Grund uns genauere Aufklärung mangelt.

Man hat :

$C_7H_6O_2$ Benzoësäure

$C_7H_6O_3$ Salicylsäure	$C_7H_6O_3$ Oxybenzoësäure	$C_7H_6O_3$ Paraoxybenzoësäure
$C_7H_6O_4$ Oxysalicylsäure	$C_7H_6O_4$?	$C_7H_6O_4$ Protocatechusäure
$C_7H_6O_5$ Gallussäure	$C_7H_6O_5$?	$C_7H_6O_5$ Gallussäure.

Es schien nun einmal von Interesse, zu untersuchen, welches das der Protocatechusäure entsprechende Hydroxylsubstitutionsproduct der Oxybenzoësäure sei, und dann das nächst höhere Glied $C_7H_6O_5$ darzustellen, um die Identität oder Verschiedenheit desselben mit Gallussäure nachzuweisen.

1. *Darstellung der Oxybenzoësäure.*

Zur Ausführung dieser Versuche war vor allem eine ziemlich bedeutende Quantität von Oxybenzoësäure erforderlich.

Die bisher zu deren Darstellung benutzte Methode rührt von Gerland, dem Entdecker der Oxybenzoësäure her, und wurde wesentlich verbessert durch die Modificationen, welche Fischer (diese Annalen CXXVII, 147) mittheilte. Trotzdem ist die Ausbeute eine durchaus nicht entsprechende. Es schien daher nöthig, ein neues Verfahren zu ermitteln, nach welchem die Darstellung der Säure sicherer und wo möglich auch in kürzerer Zeit zu beenden war, und das nebenbei eine annähernd der theoretischen Menge entsprechende Quantität davon lieferte.

Die nächstliegende Idee war, aus Monobrombenzoësäure durch Kalihydrat zur Oxybenzoësäure zu gelangen. Da aber Kekulé (diese Annalen CXVII, 163) diesen Versuch bereits ausgeführt und dabei Salicylsäure erhalten hatte, so war an ein befriedigendes Resultat nicht wohl zu denken. Der Ver-

such, der mehrmals wiederholt wurde, lieferte auch in der That stets eine gewisse, wenn auch nicht sehr bedeutende Menge von Salicylsäure, daneben aber viel Benzoësäure.

Letztere war offenbar durch eine übrigens schon mehrfach beobachtete Rücksubstitution von Wasserstoff erzeugt worden.

Ein anderer Weg, die gesuchte Säure zu erhalten, schien der durch Oxydation der Amidobenzoësäure nach der Gleichung :

$$Ɵ_7H_5NH_2Ɵ_2 + H_2Ɵ = Ɵ_7H_6Ɵ_3 + NH_3.$$

In der That entsteht auch eine geringe Menge von Oxybenzoësäure, wenn man Amidobenzoësäure mit Kali erhitzt; die Hauptmasse zersetzt sich aber weiter und giebt braune, schmierige, unkrystallisirbare Producte. Benzoësäure scheint sich bei diesem Verfahren nicht rückzubilden. Die entstandene Oxybenzoësäure betrug nur einen sehr geringen Bruchtheil der angewandten Amidosäure.

Die Identität derselben mit der nach dem Gerland'schen Verfahren dargestellten Säure wurde durch genaue Vergleiche, durch den süfsen Geschmack, durch die Krystallform, den Mangel an Krystallwasser, und endlich durch die Elementaranalyse festgestellt *) :

	$Ɵ_7H_6Ɵ_3$	gefunden
Ɵ	60,9	60,8
H	4,3	4,5.

Es blieb nun noch der Versuch zu machen, ob sich nicht die Sulfobenzoësäure durch Erhitzen mit Kali in Oxybenzoësäure verwandeln liefs.

*) Diese Bildung von Oxybenzoësäure ist deshalb interessant, weil sie die Möglichkeit der directen Ersetzung von NH_2 durch HƟ darthut. Es müfste durch besondere Versuche ermittelt werden, ob diese Reaction eine allgemeine Gültigkeit für die Amidosäuren hat. Für die mit NH_2 substituirten Kohlenwasserstoffe scheint sie nicht brauchbar zu sein; wenigstens läfst sich Toluidin unter keinen Umständen nach dieser Gleichung in Kresol verwandeln.

Man weifs, dafs ein ähnlicher Weg mehrfach schon mit Erfolg betreten wurde zur Ersetzung der Gruppe $SHΘ_3$ durch HΘ. Trotz der Bemerkung in Kolbe's Lehrbuch, worin es heifst, dafs Benzoëschwefelsäure beim Schmelzen mit Kali zerstört werde, wurde die Reaction versucht, in der Hoffnung, vielleicht durch ein modificirtes Verfahren zum erwähnten Ziele zu gelangen.

Der Versuch hat diese Ansicht in schlagender Weise bestätigt, und es wurden dabei, wenn man durch öfteres Wiederholen desselben die nöthige Uebung im Erkennen des richtigen Momentes sich erworben hat, bei gut geleiteter Operation aus 100 Thl. Benzoësäure 70 bis 75 Theile Oxybenzoësäure gewonnen.

Im Folgenden sei kurz das Verfahren beschrieben, nach dem im gröfseren Mafsstabe die Operation am Besten ausgeführt wird.

Etwa 100 Grm. geschmolzener und zerriebener Benzoësäure werden in einen geräumigen Kolben gebracht, und so lange die Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure eingeleitet, bis letztere in grofsem Ueberschusse vorhanden ist und der Kolben eine bräunliche dickflüssige Masse enthält, in der bei gut geleiteter Operation keine zusammenbackenden Stücke unzersetzter Benzoësäure mehr wahrgenommen werden dürfen. Eine Kühlung des Kolbens ist überflüssig, ja sogar hinderlich. Man läfst dann die dickliche Masse durch einen Trichter mit enger Ausflufsöffnung in kaltes Wasser tropfen, filtrirt wenn nöthig nach dem Auskühlen von geringen Mengen ausgeschiedener unzersetzter Benzoësäure ab und sättigt mit Kalkmilch. Man filtrirt vom gebildeten Gyps, kocht das auf dem Filter Gebliebene nochmals mit Wasser aus, vereinigt die Filtrate, dampft etwas ein und versetzt in der Wärme mit kohlensaurem Kalium in hinreichender Menge. Man beseitigt dann den ausgeschiedenen kohlensauren Kalk

und verdampft die Lösung des sulfobenzoësauren Kali's zur Trockne.

Durch Umkrystallisiren gewinnt man das Salz sehr schön in dünnen, oft über einen Zoll langen prismatischen Nadeln.

Zur Darstellung der Oxybenzoësäure ist indessen diese letzte Reinigung nicht nöthig; es genügt, das rohe Kalisalz mit dem $2^1/_2$fachen Gewichte festen Aetzkali's und etwas Wasser in der Silberschale bis zum Schmelzen zu erhitzen und die mit Schwefelsäure abgesättigte Masse mit Aether auszuschütteln. Beim Absättigen der Schmelze entweicht schweflige Säure in grofsen Mengen.

Die ätherische Lösung hinterläfst nach dem Abdestilliren die Oxybenzoësäure in weifsen dicken Krusten, die an den Wänden und am Boden des Ballons festsitzen. Ein- oder zweimaliges Umkrystallisiren aus heifsem Wasser entfernt die immer mit gebildeten geringen Mengen niederer Fettsäuren. Spuren von Benzoësäure, die ihr etwa anhängen könnten, entfernt man durch Schwefelkohlenstoff. Thierkohle entfärbt ihre wässerige Lösung vollkommen, und man erhält so die Oxybenzoësäure in farblosen prismatischen Krystallnadeln, die zu kleinen Warzen vereinigt erscheinen, manchmal auch wohl in einzelnen, doch nie sehr gut ausgebildeten Individuen.

Alle ihre Eigenschaften stimmten vollkommen mit denen überein, welche die nach dem älteren Verfahren dargestellte Oxybenzoësäure zeigt. Sie ist süfs von Geschmack, läfst sich fast vollkommen unverändert destilliren, krystallisirt ohne Krystallwasser und gab bei der Verbrennung :

	I.	II.	berechnet
C	60,8	60,7	60,9
H	4,4	4,8	4,8.

Die Reaction, nach welcher hier Oxybenzoësäure erhalten wurde, ist nicht neu, Wurtz, Dusart und besonders Kekulé haben sie angewendet, und es gelang auf diese

Weise z. B. aus Benzolsulfosäure Phenol, aus den isomeren Phenolsulfosäuren Brenzcatechin und Resorcin zu erzeugen *).

Neu ist, wie ich glaube, die Ausdehnung derselben auch auf die mit $SH\Theta_3$ substituirten aromatischen Säuren, und ich glaube, dafs auch in dieser Körpergruppe diese Reaction eine ziemlich allgemeine Gültigkeit haben wird.

Wenigstens habe ich nach diesem Verfahren die Paraoxybenzoësäure, die Salicylsäure und die Oxybenzoësäure selbst **) in Sulfosäuren umgewandelt und diese durch schmelzendes Kali in die entsprechenden Oxysäuren verwandelt : Reactionen, die zwar nicht immer so leicht und glatt verlaufen, wie bei der Sulfobenzoësäure, aber unter geeigneten Bedingungen und mit der nöthigen Vorsicht angestellt doch das verlangte Resultat liefern. Es bleibt noch zu versuchen, ob andere, nicht in die aromatische Reihe gehörige Sulfosäuren sich ähnlich verhalten werden.

2. *Salze der Oxybenzoësäure.*

Aus der auf die oben beschriebene Weise gewonnenen Oxybenzoësäure wurden einige bisher noch nicht beschriebene Salze dargestellt.

Oxybenzoësaures Baryum. — Man erhält das Salz von der Formel $\mathrm{C}_{14}H_{10}\overset{''}{Ba}\Theta_6$ leicht durch Absättigen der freien Säure mit kohlensaurem Baryum.

---

*) Nach derselben Methode hat erst vor Kurzem Wroblevsky aus Xylol Xenol (Oxyxylol) dargestellt, und ich habe schon vor längerer Zeit Behufs einer Untersuchung über Kresol dieses letztere aus der Sulfotoluolsäure erzeugt, eine Methode, die sich als sehr gut erwies und ziemlich schnell ein reines Product lieferte. Auch Phenoldisulfosäure giebt mit Kali erhitzt einen wie es scheint neuen Körper, über den ich nächstens berichten werde.

**) Gallussäure scheint dabei blofs Rufigallussäure zu liefern.

Das Salz krystallisirt nicht, sondern die vom überschüssigen kohlensauren Baryum filtrirte Flüssigkeit trocknet gummiartig ein, und es läfst sich dieser Rückstand nach dem Trocknen bei 100° zu einem fast weifsen amorphen Pulver zerreiben. Bei der Analyse wurden gefunden 33,2 pC. Baryum; die Formel $C_{14}H_{10}BaO_6$ verlangt 33,4 pC. Ein Salz, das der Formel $C_7H_4\ddot{B}aO_3$ entspräche, läfst sich nicht auf die Weise, wie bei der Paraoxybenzoësäure angegeben wurde, darstellen. Versetzt man die Lösung des erstgenannten Salzes mit einer concentrirten Lösung von Aetzbaryt, so bleibt die Flüssigkeit klar; nach längerem Stehen in einem verstopften Kölbchen scheiden sich dann Krystalle von Baryumhydroxyd ab. Das Salz bildet sich zwar wahrscheinlicher Weise wie bei der isomeren Säure, aber seine Leichtlöslichkeit gestattet keine Reinigung zur Analyse.

Oxybenzoësaures Ammon bildet sich leicht beim Lösen von Oxybenzoësäure in verdünntem wässerigem Ammoniak. Man verjagt durch gelindes Erwärmen das überschüssige Ammoniak und läfst die erhaltene Lösung längere Zeit hindurch stehen. Es bilden sich büschelförmig verwachsene Nadeln, die in kaltem Wasser schon sehr löslich sind. Das Salz krystallisirt ohne Krystallwasser, aber wenn es im Wasserbade getrocknet wird, verliert es etwas Ammoniak.

Eine Analyse des lufttrockenen Salzes lieferte 8,9 pC. Stickstoff.

Die Formel $C_7H_5(NH_4)O_3$ verlangt 9,0 pC.

Oxybenzoësaures Cadmium erhält man leicht durch Auflösen von kohlensaurem Cadmium in der freien Säure. Beim Erkalten der filtrirten Lösung krystallisirt das Salz in farblosen warzigen Aggregaten, die unter dem Mikroscope aus undeutlichen Nadeln gebildet erscheinen. Verdünnte Lösungen geben hübsche büschelförmig verwachsene Nadeln. Das

Salz krystallisirt Anfangs, wie es scheint, ohne Krystallwasser und enthielt 28,0 pC. Cadmium. Aus der Formel $C_{14}H_{10}\overset{''}{Cd}O_6$ berechnen sich 29,0 pC.

Aus den Mutterlaugen wird manchmal auch ein wasserhaltiges Salz erhalten.

Oxybenzoësaures Kupfer wird wie das Cadmiumsalz dargestellt; es ist ebenfalls in Nadeln krystallisirt, deren Formen schwer zu bestimmen sind, und grünlich von Farbe. Es hat lufttrocken die Formel $C_{14}H_{10}\overset{''}{Cu}O_6 + H_2O$. Das getrocknete Salz gab 18,4 pC. Kupfer; berechnet 18,9 pC.

Oxybenzoësaures Aethyl. — Leitet man in eine alkoholische Lösung von Oxybenzoësäure anhaltend Salzsäuregas, verdunstet dann den Alkohol im Wasserbade und löst die rückständige halbzähe Masse in ganz verdünntem Alkohol, so krystallisirt nach dem Auskühlen die Verbindung $C_7H_5(C_2H_5)O_3$ in fast farblosen, breiten, oft zusammengewachsenen Blättchen und Schuppen. Der Aether schmilzt bei 67° C. (uncorrigirt), ist destillirbar und gab bei der Analyse :

	gefunden	$C_9H_{10}O_3$
C	64,9	65,1
H	6,2	6,0.

Die Mutterlaugen, aus denen die Oxybenzoësäure gröfstentheils herauskrystallisirt ist, enthalten noch geringe Mengen eines zweiten Körpers, der daraus durch Bleizucker fällbar ist und eine violettrothe Eisenreaction giebt, aber stets nur in ganz geringer Menge gebildet wurde. Er konnte nicht eigentlich krystallisirt erhalten werden, sondern nur als Syrup, in dem man Krystallsätze beobachten konnte. Aufser seiner Darstellung aus einem weifsen Bleisalze durch Schwefelwasserstoff waren keine Garantieen für seine Reinheit vorhanden. Bei der Analyse gab er C 54,3, H 4,2, Zahlen, die sehr gut auf die Formel $C_7H_6O_4$ stimmen. Wäre diefs der Fall, so könnte er vielleicht unreine Oxysalicyl-

säure sein, da die Eisenreaction ihn entschieden dieser Säure zunächst stellt. Seine Bildung ist jedenfalls von ganz untergeordneter Bedeutung und seine Menge sehr gering. Hat er die angeführte Formel, so mufs er aus etwas Disulfoxybenzoësäure entstanden sein, die der Monosulfosäure beigemengt war.

(Ich mufs hier bemerken, dafs auch das Product aus Sulfosalicylsäure mit Kali statt der erwarteten blauen eine rothviolette Eisenreaction gab, aber wie die Oxysalicylsäure durch Bleizucker fällbar war. Die geringen Mengen Substanz, die zur Verfügung standen, hinderten, die Ursache dieser Verschiedenheit zu ermitteln.)

3. *Dioxybenzoësäure.*

Ich habe früher bemerkt, dafs sich die Oxybenzoësäure durch wasserfreie Schwefelsäure in Sulfoxybenzoësäure überführen lasse. Die Reaction wird genau in derselben Weise ausgeführt, wie bei der Darstellung der Sulfobenzoësäure. Es scheint aber die leichtere oder schwerere Bildung der Sulfoxybenzoësäure von einigen nicht genau zu ermittelnden Umständen abzuhängen, z. B. von längerer oder kürzerer Einwirkung der Schwefelsäure, von der dabei herrschenden Temperatur u. s. w. Am Besten schien es noch, die Destillation des Vitriolöls so zu leiten, dafs die übergehende Säure tropfenweise in Intervallen von 1 bis 2 Secunden in den Kolben fiel, der die Oxybenzoësäure enthielt, und den letzteren nicht zu kühlen. Aus der dunkelbraunen syrupösen Masse wird nach dem Verdünnen mit Wasser die freie Schwefelsäure durch Kalk entfernt. Dabei beobachtete man constant eine rothe Färbung derselben beim Eintragen der Kalkmilch, die aber nicht jedesmal gleich intensiv auftrat. Der Gyps wurde filtrirt, geprefst, gut ausgewaschen und die vereinigten Filtrate nach dem Concentriren mit Pottasche

versetzt, das so gebildete Kalisalz vom kohlensaurem Kalk getrennt, zur Trockne gebracht, wobei es sich wieder roth färbte, und dann mit Kali verschmolzen. Die Masse wird dabei dunkelblau, mit einem Stich in's Violette, und wenn man sie in diesem Stadium mit Wasser zusammenbringt, so löst sie sich mit prachtvoller Purpurfarbe darin auf. Nach längerem Schmelzen erhält sie einen Stich in's Grünliche und entfärbt sich dann rasch bis zu einer gelblichbraunen Nuance. Wenn dieser Punkt erreicht ist, unterbricht man die Operation. Ich werde auf dieses intermediäre, mit Alkalien violett werdende Product in einer späteren Abhandlung zurückkommen, wenn durch Wiederholung der Versuche seine Darstellung als gesichert betrachtet werden kann und ich neues Material zur Verfügung haben werde.

Auch die freie Sulfoxybenzoësäure ist schwierig in einem vollkommen reinen, namentlich aschenfreien Zustande für die Analyse herzustellen. — Aus der mit Schwefelsäure abgesättigten wässerigen Lösung der Schmelze nahm Aether das neu gebildete Product auf, und hinterliefs es nach dem Abdestilliren als eine bräunlich dickliche Masse. Diese wurde in Wasser aufgenommen, auf dem Wasserbade die letzten Reste des Aethers und die wieder in geringer Menge gebildeten niederen Fettsäuren verjagt, dann nochmals Wasser zugesetzt und mit essigsaurem Blei gefällt. Es fiel ein Anfangs schmutzig-graubräunlicher Niederschlag, der entfernt wurde; der hernach herausfallende war fast weifs. Er wurde auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen, mit Schwefelwasserstoff zersetzt, das Schwefelblei abfiltrirt und das Filtrat bis zur beginnenden Krystallisation eingeengt. Der neue Körper krystallisirte in farblosen Nadeln, die sich beim Stehen vermehrten und an den Wänden der Schale in hübschen, baumartig verästelten Formen sich ausbreiteten. Nach dem Umkrystallisiren und Kochen mit Thierkohle waren sie

vollkommen farblos. Beim längeren Stehen bemerkte man, dafs sich die Nadeln theilweise in breitere Körnchen und Blättchen von dunklerer Farbe umgewandelt hatten. Zur Analyse wurden Substanzen von verschiedener Bereitung gewählt. Die bei 100° getrocknete Substanz gab bei der Verbrennung :

	I.	II.
C	54,7	54,2
H	4,1	4,0 *).

Die lufttrockene Substanz verlor bei 100° 10,4 und 10,5 pC. Wasser. Daraus berechnet sich für die trockene Substanz die Formel $C_7H_6O_4$, für die wasserhaltige $C_7H_6O_4 + H_2O$. Erstere verlangt in Procenten C 54,5, H 3,9, letztere 10,5 Wasser.

Wie man sieht ist diefs die Formel der Protocatechusäure, Oxysalicylsäure u. s. w. Durch Vergleichung der neuen Säure mit Protocatechusäure (aus Eugensäure und Piperinsäure) wurde die Identität beider Verbindungen festgestellt, denn alle mit der gröfsten Sorgfalt angestellten Reactionen stimmten vollkommen überein.

Mit Bleizucker gaben beide Säuren einen weifsen voluminösen, in Essigsäure löslichen Niederschlag; mit Eisenchlorid eine schön dunkelgrüne Färbung, die auf Zusatz einer ganz geringen Menge von sehr verdünnter Sodalösung prachtvoll königsblau, auf weiteren Zusatz aber intensiv dunkelroth wurde. (Diese blaue Uebergangsfarbe auf Zusatz von sehr wenig verdünnter Sodalösung wurde bisher auch bei der Protocatechusäure übersehen.) Eine Lösung des Barytsalzes mit Eisenvitriol versetzt wird schön violett gefärbt.

*) Nur beim Umkrystallisiren von gröfseren Mengen der Säure gaben die zuerst herauskrystallisirenden Antheile die obigen Zahlen. Die später anschiefsenden Krystalle enthalten geringe Mengen einer C- und H-reicheren Substanz (Brenzcatechin und Hydrochinon), welche den Kohlenstoffgehalt bis auf 55,0, ja auf 56,0, den Wasserstoffgehalt bis auf 4,3 und 4,5 erhöht.

Salpetersaures Silber wird in der Kälte nicht sogleich reducirt; läfst man aber die mit dem Silbersalze versetzten Lösungen beider Säuren an einem dunkelen Orte einige Stunden stehen, so findet man das Silber als graues, zum Theil an den Wänden der Eprouvette haftendes Pulver ausgeschieden.

Characteristisch ist auch das schon erwähnte Vermögen der neuen Säure, beim längeren Verweilen in den Mutterlaugen häufig eine Umänderung in der äufseren Form der Krystalle zu erleiden, ein Verhalten, wie es ganz gleich auch Strecker für seine Protocatechusäure angiebt.

Eine mit Ammoniak versetzte Lösung von essigsaurem Kupfer wurde von der Lösung beider Säuren grün gefärbt, aber nicht reducirt.

Beide Säuren zeigen ferner den gleichen Schmelzpunkt.

Es ist somit die Thatsache bewiesen, dafs Oxybenzoësäure und Paraoxybenzoësäure durch weitere Einführung von Hydroxyl in dieselbe Verbindung, in Protocatechusäure, übergehen, die erstere vornehmlich leicht durch das Zwischenglied der Sulfosäure, die zweite durch das des Monobrom- oder Jodsubstitutionsproducts. Es mag hier bemerkt werden, dafs ich auch die Ueberführung von Oxybenzoësäure in ein Bromproduct versucht habe, um dieses durch Kalihydrat in die entsprechende Oxysäure überzuführen.

Wird Oxybenzoësäure mit Brom in einer Reibschale zusammengerieben, so entsteht ein weicher Brei, es gehen überschüssige Bromdämpfe sowie Bromwasserstoff fort.

Man erhitzt nun im Wasserbade, bis die Masse nicht mehr nach Brom oder Bromwasserstoff riecht, und nimmt den noch zähen, bräunlich gefärbten Rückstand in heifsem Wasser auf. Das bromirte Product löst sich ziemlich leicht darin und krystallisirt beim Auskühlen zum Theil heraus. Durch Eindampfen wird eine weitere Menge desselben gewonnen.

Die Analyse desselben zeigte, dafs es ein Gemisch von einfach- und zweifach-bromirter Säure sei. Es gelang nicht, durch Umkrystallisiren oder durch andere Mittel dieses Gemisch zu trennen, und man mufste nur hoffen, die neuen, durch Substitution vom $H\Theta$ an die Stelle von Brom erhaltenen Producte leichter von einander scheiden und sie neben einander erkennen zu können.

Durch Kochen mit concentrirter Kalilauge liefs sich das Brom nicht entfernen. Beim Erhitzen mit überschüssigem Kalihydrat in der Silberschale, bis zum Schmelzen des Kali's fortgesetzt, wird Bromkalium gebildet und Aether entzieht der mit Schwefelsäure abgesättigten Schmelze eine Substanz, die sich im Wesentlichen wieder als Oxybenzoësäure erwies.

Geringe Mengen eines durch Bleizucker fällbaren Körpers bildeten sich zwar jedesmal, und durch Zersetzen des Bleisalzes erhielt man kleine Mengen von Krystallen, die in einem bräunlich gefärbten unkrystallisirbaren Syrup eingebettet lagen. Es war nicht möglich, dieselben so zu reinigen und eine solche Quantität davon zu sammeln, dafs man sich durch die Analyse über ihre Zusammensetzung hätte eine Ansicht bilden können. Mit Eisenchlorid zeigte die Substanz eine bräunlich-grüne, im ersten Augenblicke violett erscheinende Färbung, die auf Zusatz von Sodalösung sich in Roth verwandelte.

Die gebildete Oxybenzoësäure wurde genau mit der ursprünglichen Säure verglichen und zeigte eine vollkommene Uebereinstimmung in allen qualitativen Reactionen. Die Elementaranlyse ergab C 60,7, H 4,4, statt der berechneten C 60,9, H 4,3.

Die merkwürdige Rücksubstitution von Wasserstoff zeigte sich also auch hier wieder.

Die geringen Mengen der durch essigsaures Blei fällbaren Substanz wird man wohl als unreine Protocatechusäure

vermischt mit etwas Gallussäure ansprechen können. Der Grund, warum in einem Falle das Brom, im anderen der Rest SHO_3 besonders leicht gegen Hydroxyl ausgetauscht wird, ist vorderhand unklar.

Aus den letzten Mutterlaugen, aus denen die Dioxybenzoësäure auskrystallisirt ist, erhält man braun gefärbte Krystalle in einen braunen Syrup eingelagert, aber in zu geringer Menge, um ihre Reindarstellung für die Analyse bewerkstelligen zu können. Den qualitativen Reactionen nach bestanden sie aus Brenzcatechin und Hydrochinon. In manchen Fällen zeigte sich vor der grünen Färbung durch Eisenchlorid eine deutlich blaue, nach einiger Zeit verblassende; eine Reaction wie sie der Gallussäure zukommt. Diese scheint ihre Entstehung einer geringen Menge von Disulfoxybenzoësäure zu verdanken. Es sei hier auch bemerkt, dafs die Ausbeute an Dioxybenzoësäure (Protocatechusäure) überhaupt eine ziemlich geringe ist.

Der Grund hiervon mag wohl darin zu suchen sein, dafs bei der herrschenden hohen Temperatur während des Schmelzens ein Theil davon in Brenzcatechin und Hydrochinon zerfällt, welche unter diesen Umständen sehr leicht weiterhin oxydirt werden können.

4. *Schlufsfolgerungen.*

Nachdem durch die vorliegenden Versuche der erste Theil der Eingangs gestellten Aufgabe in der mitgetheilten Weise erledigt war, war die Beantwortung des zweiten Theils von selbst gegeben, da sich die Verschiedenheit von Oxybenzoësäure und Paroxybenzoësäure schon nach einmaliger Substitution von Hydroxyl aufhebt, und ich schon gezeigt habe, dafs aus dem entstehenden Producte, der

Dioxybenzoësäure, durch weitere Substitution von HΘ Gallussäure erhalten werden kann.

Man hat demnach in dem zuerst aufgestellten Schema:

$\Theta_7H_6\Theta_2$
Benzoësäure

$\Theta_7H_6\Theta_3$ Salicylsäure	$\Theta_7H_6\Theta_3$ Oxybenzoësäure	$\Theta_7H_6\Theta_3$ Paraoxybenzoësäure
$\Theta_7H_6\Theta_4$ Oxysalicylsäure	$\Theta_7H_6\Theta_4$ Protocatechusäure	

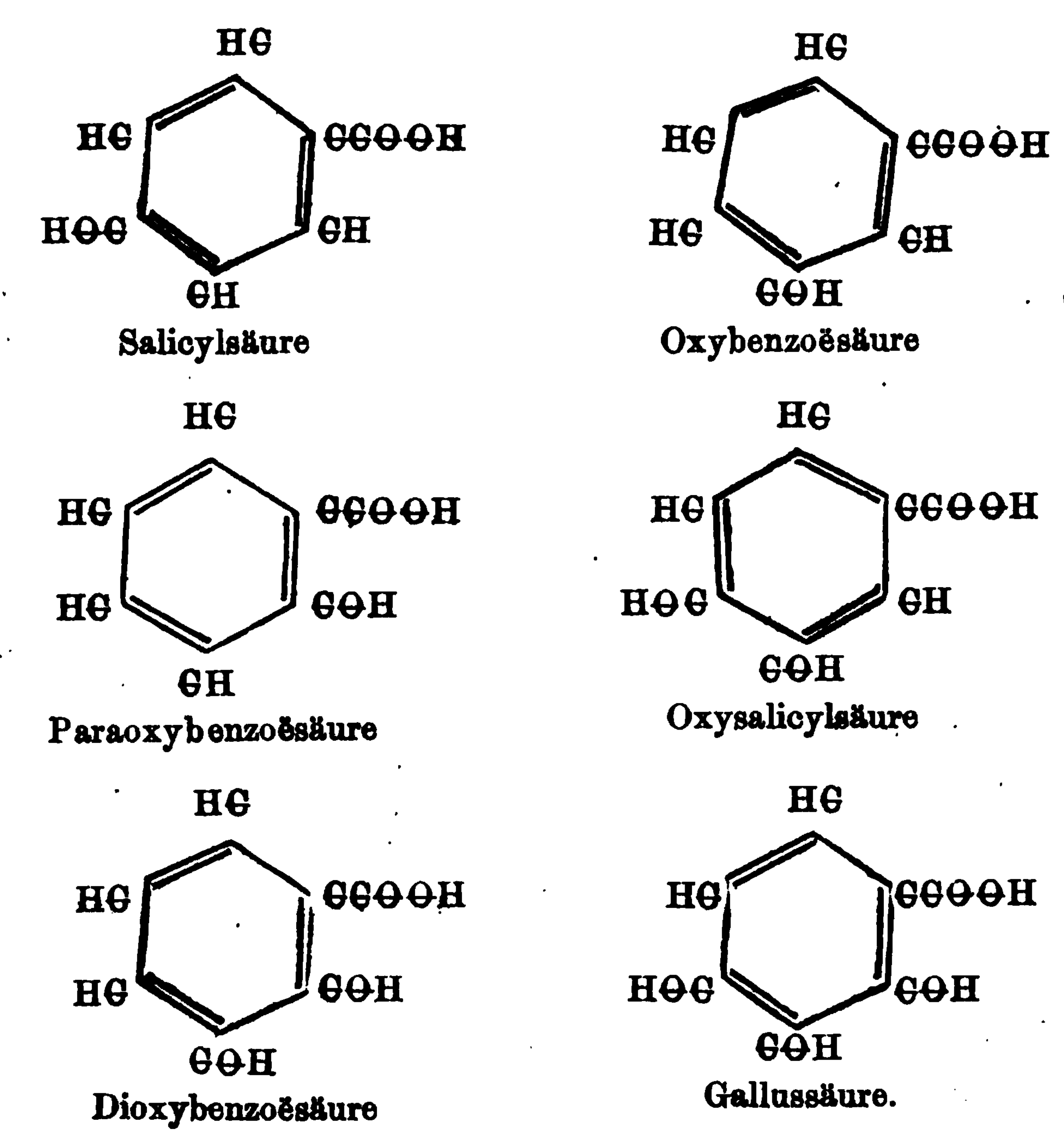
$\Theta_7H_6\Theta_5$
Gallussäure.

Aus dieser Zusammenstellung ersieht man, daſs von den drei isomeren: Salicylsäure, Oxybenzoësäure und Paraoxybenzoësäure die zwei letzteren schon durch einmalige Substitution von HΘ in identische Producte übergehen, während die Oxysalicylsäure mit Recht als von der Protocatechusäure verschieden betrachtet werden kann; daſs aber an dem letzten Gliede, der Gallussäure, entstanden durch neuerliche Substitution von HΘ, die Verschiedenheiten bei allen dreien aufhören und immer eine und dieselbe Gallussäure gebildet wird.

Einen ganz ausreichenden Grund für dieses merkwürdige Verhalten anzugeben, ist man bis jetzt wohl nicht im Stande; eine wie es scheint nicht unbefriedigende Erklärung derselben könnte auf diese Weise versucht werden, daſs man annimmt, bei fortgesetzter Substitution von HΘ, wahrscheinlich auch von anderen ähnlichen Elementen oder Resten, wie Cl, Br, J, $SH\Theta_3$ gehe die Substitution besonders leicht an einem Wasserstoffatome vor sich, das der schon früher eingetretenen substituirenden Gruppe am Nächsten steht *).

*) Kekulé hat in seinen Untersuchungen über aromatische Verbindungen (diese Annalen CXXXVII, 174 bis 177) Bemerkungen über die Substitution in der Benzolgruppe gemacht, die mit den

Will man diese Ansicht gelten lassen, so erklären sich die im Vorstehenden mitgetheilten Thatsachen auf eine sehr einfache Weise, wie aus der nachfolgenden Zusammenstellung ersichtlich ist.



Man könnte gegen diese Auffassung einwenden, dafs noch eine andere Art der Anordnung der eintretenden HO-

---

hier mitgetheilten in Widerspruch stehen. Er legt jedoch selbst denselben keinen anderen Werth bei, als den von Hypothesen, durch welche eine mechanische Betrachtungsweise der chemischen Verbindungen angestrebt werden solle.

Baeyer (diese Annalen Supplementbd. V, 84 bis 85) hat sich ebenfalls gegen diese Ausführungen von Kekulé ausgesprochen und eine Ansicht über die Fähigkeit eines neu eintretenden Chloratoms, einen Wasserstoff zu substituiren, der einem schon vorhandenen Chloratom zunächst ist, gegeben, welche, wie mir scheint, dieses Verhalten in sehr befriedigender Weise erklärt.

Gruppen erforderlich sei, um die Entstehung der zwei isomeren Producte der trockenen Destillation der Säuren $C_7H_6O_4$, des Brenzcatechins und des Hydrochinons, zu erklären. Es wäre dieſs auch nöthig, wenn zwei Säuren von der Formel $C_7H_6O_4$ bekannt wären, von denen bei der trockenen Destillation oder einer anderen Reaction, welche den Austritt von CO_2 aus $COOH$ veranlaſst, die eine wirklich nur Brenzcatechin, die andere nur Hydrochinon liefern würde.

Dieſs ist nun durchaus nicht festgestellt; im Gegentheile laufen fast alle bis jetzt vorliegenden Beobachtungen darauf hinaus, daſs stets Gemische beider Substanzen erhalten wurden, ein Umstand, der nur die leichte Umsetzung der einen in die andere im Entstehungszustande, nicht aber die nothwendige Verschiedenheit der Muttersubstanzen beweist *).

Auch Hesse, der zuletzt noch die bloſse Isomerie von Protocatechusäure und Carbohydrochinonsäure vertheidigte, giebt zu, daſs bei der trockenen Destillation derselben sich möglicherweise etwas Brenzcatechin neben Hydrochinon gebildet habe.

Was die Identität oder bloſse Isomerie der Carbohydrochinonsäure mit der Protocatechusäure betrifft, so hat Hesse zuletzt vornehmlich zwei Reactionen angeführt, welche für die Isomerie sprechen. Die eine davon, die Reduction von salpetersaurem Silber in der Kälte beim Stehen, zeigt, wie ich angeführt habe, die Protocatechusäure auch; die andere die Reduction von Kupferoxyd allerdings nicht. Wenn man aber bedenkt, daſs letzteres eine Reaction ist, welche durch

*) Es kann sein, daſs vielleicht äuſsere Bedingungen diese Umwandlung begünstigen oder möglich machen, z. B. höhere oder niedrigere Temperatur beim Destilliren, das Mischen der Säure mit Sand oder Bimsstein oder das Destilliren für sich. Graebe hat a. a. O. eine ähnliche Vermuthung ausgesprochen.

die verschiedensten Verunreinigungen herbeigeführt werden kann, wenn man die Untersuchungen von Graebe (diese Annalen CXXXIX, 145) und meine Bobachtungen über die Protocatechusäure (diese Annalen CXLII, 248) in Erwägung zieht, wenn man sich ferner des Umstandes erinnert, dafs beide Säuren die Eigenschaft haben, beim Stehen in der Mutterlauge ihre Krystallform wenigstens zum Theile zu ändern, dafs beide überhaupt alle sonstigen Reactionen gemeinsam haben, so dürfte man wohl zu dem Schlusse berechtigt sein, beide für identisch zu halten.

Eben so könnte man vielleicht eine Identität von Oxysalicylsäure und Hypogallussäure behaupten, welche in ihren Eigenschaften, so weit sie von der letzteren bekannt sind, auch übereinstimmen, mit Ausnahme des Krystallwassers. Das Product der trockenen Destillation der letzteren ist noch nicht untersucht. Es wird voraussichtlich auch ein Gemisch von Brenzcatechin und Hydrochinon sein.

Würde diese Identität angenommen, so wären entsprechend der früher gegebenen Zusammenstellung von den sechs möglichen Isomeren $Θ_7H_6Θ_4$ vornehmlich zwei bekannt, und diefs würde sehr gut mit der oben gegebenen Erklärung stimmen. Für diese scheint mir aber noch ein Umstand zu sprechen.

Von den verschiedenen Substitutionsproducten des Phenols (auch des Benzols) sind die, welche nur ein Atom oder eine Atomgruppe, wie Cl, Br, $NΘ_2$, $SHΘ_3$ u. s. w. enthalten, in allen oder den meisten Modificationen bekannt; diejenigen aber, welche zwei oder drei oder mehr solcher Atome oder Reste enthalten, kennt man fast ausnahmslos nur in einer Modification, und diese Erscheinung fände ihre genügende Erklärung durch die Annahme, dafs gleiche Atome oder Atomcomplexe vornehmlich leicht an einem Orte substituirt werden, der dem schon vorhandenen Atome oder Atomcomplexe

am Nächsten ist. Je gröfser die Zahl der substituirenden Atome oder Reste ist, desto sicherer scheint sich immer nur eine und dieselbe Modification zu bilden *).

Die Darstellung solcher isomerer Modificationen, welche nicht die angedeutete Anordnung der substituirenden Elemente oder Reste besitzen, wird zwar in vielen Fällen möglich sein, wenn wir die Mittel haben werden, den Ort genau zu bestimmen, an dem ein neues Atom substituirend eintreten mufs. Sie scheint auch in anderen Fällen möglich, wo die betreffenden Körper als Zersetzungsproducte höher zusammengesetzter Substanzen entstehen, über deren Constitution man noch keine genaue Vorstellung hat.

Mit dieser Darlegung dieser Ansichten soll keineswegs behauptet werden, dafs sie unumstöfslich richtig sind; es mufs zugegeben werden, dafs viele Verhältnisse noch der Aufklärung bedürfen und man eine weitere oder häufigere Gültigkeit derselben erst dann aussprechen kann, wenn viele einschlägige Versuche die Richtigkeit derselben bestätigen werden Für den vorliegenden Fall erscheint ihre Annahme aber als die beste Erklärung der experimentell festgestellten Thatsachen.

Mit der Untersuchung der substituirten Phenole und ihrer Verhältnisse in dieser Beziehung bin ich augenblicklich beschäftigt.

Innsbruck, im Mai 1868.

Nachschrift.

Nach Beendigung der vorliegenden Arbeit erhalte ich das Maiheft dieser Annalen, Bd. CXLVI, und das am 12. Mai

*) Andere isomere Chlor- u. s. w. Substitutionsproducte, in denen die Chlorung bald im Kerne, bald in einer Seitenkette vor sich geht, z. B. die verschiedenen Chlortoluole von Beilstein, gehören nicht hierher.

geschlossene 11. Heft der Zeitschrift für Chemie (elfter Jahrgang). Im ersteren ist eine Untersuchung von Lieben: „Synthese von Alkoholen mittelst gechlorten Aethers" enthalten, an deren Schlufs S. 232 und 233 der Verfasser eine Ansicht über die weitere Substitution von Chlor im Monochloräther ausspricht, die mit der von mir geäufserten sich in Uebereinstimmung befindet.

Im letzteren hat Körner: „Thatsachen zur Bestimmung des chemischen Ortes in der aromatischen Reihe" mitgetheilt, S. 325 und 326, welche ebenfalls die Richtigkeit meiner oben ausgesprochenen Anschauungen über Substitution in der Phenolgruppe sehr wahrscheinlich macht.

---

2. Notiz über eine Verbindung von Phenol mit Kohlensäure;

von *Demselben.*

Bei einem vorläufigen Versuche, die Wirkung der Kohlensäure auf Phenol unter starkem Drucke zu untersuchen, erhielt ich eigenthümliche Krystalle, die als eine lose Verbindung von Kohlensäure mit Phenol anzusehen sind.

Bringt man Phenol auf poröse Körper getropft in eine Natterer'sche Flasche, füllt sie mittelst der Compressionspumpe etwas über die Hälfte mit flüssiger Kohlensäure und läfst dann mehrere Tage stehen, so findet man nach dem Oeffnen der Flasche den Phenylalkohol in eine krystallisirte Substanz verwandelt, die der äufseren Gestalt nach die gröfste Aehnlichkeit mit den würfelförmigen Aggregaten von Steinsalz hat. Diese Krystalle sind nicht reiner Phenylalkohol mehr, sondern sie enthalten Kohlensäure. Sie sind nur in der Kälte haltbar, zersetzen sich beim Stehen an der Luft

langsam und schmelzen unter Zersetzung bei 27°. Durch die entweichende Kohlensäure werden manchmal die Krystalle zersprengt und Stückchen davon umhergeschleudert. Wenn man sie anhaucht, so zersetzen sie sich und sind dann von einem feinen Schaume bedeckt. Die eigenthümliche, von der des Phenols abweichende Krystallform, von deren genauer Bestimmung wegen der Zersetzlichkeit der Verbindung Umgang genommen werden mufste, scheint mir zu beweisen, dafs hier eine, wenn auch sehr lockere chemische Verbindung von Phenol mit Kohlensäure vorliege, in der die Kohlensäure vielleicht ähnlich gebunden ist, wie das Krystallwasser in manchen sehr leicht verwitternden Salzen.

Obwohl man an den Krystallen scheinbar nur Würfelflächen beobachtete, so mufs es doch dahin gestellt bleiben, ob dieselben nicht etwa dennoch einem anderen als dem regulären Systeme angehören.

Verschiedene Kohlensäurebestimmungen ergaben, wie leicht begreiflich, nicht genau übereinstimmende Zahlen. Am Häufigsten wurden zwischen 5 und 5,5 pC. Kohlensäure gefunden. Die Formel $[8 (C_6H_6O) + CO_2]$ verlangt 5,4 pC.

Neue Synthese aromatischer Säuren;

von *L. Carius.*

Die im Folgenden beschriebene Synthese von *Benzoësäure* und *Phtalsäure* gründet sich auf eine neue Reaction, wonach unter dem Einflusse von Oxydationsmitteln aus Benzol *kohlenstoffreichere* Säuren entstehen. Letzteres schien nach dem bisher Bekannten unmöglich; auch habe ich die Reaction

nicht in Folge theoretischer Schlüsse aufgefunden, sondern bin dazu vorzüglich durch das Bestreben geleitet worden, die Existenz und mögliche Entstehung durch Oxydation von Benzol einer von mehreren Chemikern und auch von mir in kleiner Menge erhaltenen Säure, $C_6H_4O_2$, sicher zu prüfen. Ich suchte vorzüglich hierzu auf einem leichteren und gefahrloseren Wege zu gelangen, als dem der gelegentlichen Beobachtung der Säure durch mich, und wurde dabei zur Auffindung der Verhältnisse geführt, unter welchen das Benzol leicht einfacher Oxydation fähig ist.

Es giebt gewifs wenige Kohlenstoffverbindungen, welche so sehr der Einwirkung von s. g. Oxydationsmitteln widerstehen, wie das Benzol; findet dann aber bei hinreichend energischer Einwirkung eine Oxydation statt, so wird das Product derselben weit leichter oxydirt als das Benzol selbst, und in Folge davon bei Anwendung der mannigfachsten Oxydationsmittel und Verhältnisse doch fast immer nur Kohlensäure und Wasser beobachtet. Diesen Uebelständen habe ich wenigstens theilweise dadurch abgeholfen, dafs ich die Oxydation in einer Flüssigkeit vor sich gehen liefs, in der sich das Benzol *auflöst*, wo dieselbe dann schon bei gewöhnlicher Temperatur eintritt; und ferner durch Anwendung eines grofsen Ueberschusses von Benzol im Verhältnisse zu dem als Oxydationsmittel verwendeten Mangansuperoxyde.

Auch unter diesen günstigen Bedingungen werden nur verhältnifsmäfsig geringe Mengen Product erhalten, aber doch so, dafs sich die Reaction sicher beurtheilen läfst. Die Ausführung der Versuche geschah, indem jedesmal etwa 20 Kolben jeder mit einem völlig erkalteten Gemisch von 600 Grm. reiner Schwefelsäure und 120 Grm. Wasser, 100 Grm. Benzol und 100 Grm. sehr fein geriebenem Braunstein beschickt wurden; diese müssen dann gleich nach dem Einfüllen so stark zusammengeschüttelt werden, dafs sich eine

emulsive dicke Masse bildet. Dabei löst sich ein Theil des Benzols in der Schwefelsäure auf, *ohne* dafs letztere chemisch darauf einwirkt *); die Oxydation beginnt in der Kälte sofort, und es ist nöthig, um die Erwärmung und damit die Bildung zu grofser Mengen von Kohlensäure zu vermeiden, die Kolben in Wasser von etwa 15 bis 20° einzusetzen. — Nach einigen Tagen, während welcher Zeit die Masse oft geschüttelt werden mufs, hat dieselbe eine hellbraune Farbe angenommen, und fast alles Mangansuperoxyd ist verbraucht; man erhitzt daher im Wasserbade zum Abdestilliren des überschüssigen Benzols, wobei die letzten Mengen des Mangansuperoxyds noch zersetzt werden. Mit dem Benzol destilliren dabei nur *Spuren* von *Benzoësäure* über, während der weit gröfsere Theil derselben, sowie die anderen Producte im Rückstande bleiben. Dieser Rückstand wird nach dem Erkalten mit seinem doppelten Volum Wasser gemischt und von dem Ungelösten (unlösliche Verunreinigungen des Braunsteins neben humusartiger Substanz) heifs abfiltrirt.

Die Producte der Oxydation des Benzols sind folgende:

1) *Ameisensäure* und als weiteres Oxydationsproduct derselben Kohlensäure; 2) *Benzoësäure;* 3) *Phtalsäure;* ferner in geringer Menge ein aldehydähnlicher Körper, eine humusartige Substanz und eine leicht lösliche kohlenstoffreiche Säure.

1. *Ameisensäure* **). — Um sich von der Entstehung der Ameisensäure bei Oxydation des Benzols zu überzeugen, bedarf es kaum der eben beschriebenen Vorsichtsmafsregeln;

---

*) Auch die Bildung dem Benzol isomerer Körper habe ich durch Behandlung desselben mit wie angegeben verdünnter Schwefelsäure nicht beobachten können.

**) Die Nachweisung der Ameisensäure als eines Oxydationsproductes des Benzols ist von mir schon früher geschehen, siehe diese Annalen CXL, 323.

dieselbe wird aber in grofsen Mengen sofort weiter zu Kohlensäure, die auch bei den beschriebenen Versuchen noch reichlich als Gas auftritt, und Wasser oxydirt; zum Theil wird sie auch zur Bildung von *Benzoësäure* und *Phtalsäure* benutzt. Unterwirft man die eben erwähnte Lösung des Oxydationsproductes der Destillation, so geht mit den Wasserdämpfen neben Benzoësäure Ameisensäure über; durch Schütteln des Destillats mit wenig Aether wird demselben die erstere gröfstentheils entzogen, und man kann aus der rückständigen wässerigen Flüssigkeit das Bleisalz der Ameisensäure darstellen. Aus diesem habe ich das Baryumsalz wiederholt dargestellt und analysirt. Diese Salze zeigten die für beide bekannten Krystallformen rhombischer Combinationen; ferner bewiesen der Geruch der freien Säure, die Entwickelung von Kohlenoxydgas bei Behandlung mit Schwefelsäure und die reducirende Wirkung auf Silbersalz und Quecksilberchlorid die Identität derselben mit Ameisensäure, zu deren Beweise ich noch die folgenden Analysen des bei 110° getrockneten Baryumsalzes anführe:

1) 0,3425 Grm. Substanz gaben 0,2959 kohlensaures Baryum, und
2) 0,2540 Grm. Substanz 0,2199 desselben, entsprechend:

	Gefunden	Berechnet für $C_2H_2\overset{''}{Ba}O_4$	
1)	60,10	60,36	kohlens. Baryum
2)	60,22	„	

Ich hebe schon hier hervor, dafs ich nicht im Stande war, unter den Oxydationsproducten des Benzols ein solches aufzufinden, welches C_6 im Molecul enthielte; da nun meine Versuche in ziemlich grofsem Mafsstabe ausgeführt und oft wiederholt wurden, so glaube ich sicher sagen zu dürfen, dafs eine Säure $C_6H_4O_2$ durch *Oxydation des Benzols allein nicht* gebildet wird. So scheint dann die Ameisensäure das *einzige* einfache Oxydationsproduct des Benzols zu sein und

ihre Entstehung wäre durch folgende Gleichung wiedergegeben :

$$C_6H_6 + (OH_2)_3 + O_6 = (CH_2O_2)_6.$$

Benzoësäure. — Die Bildung dieser Säure durch Oxydation des Benzols mufste anfänglich so auffallend erscheinen, dafs ich glaubte, sie stamme von Verunreinigungen des Benzols, trotz dessen sorgfältiger Darstellung aus Benzoësäure, durch Toluol u. s. w. her. Um mich dagegen zu sichern, habe ich die Reinigung des Benzols mit grofser Sorgfalt ausgeführt *).

Die Benzoësäure bildet sich aber nicht allein auch unter Anwendung des auf das Sorgfältigste gereinigten Benzols, sondern entsteht auch bei der beschriebenen Oxydation in

---

*) Das aus Benzoësäure erhaltene, wie bekannt gereinigte Benzol enthält immer noch kleine Mengen fremder Körper; läfst man dasselbe bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten, so bleiben harzige oder krystallinische Rückstände. Für meine Versuche habe ich es gereinigt durch Kochen mit alkoholischer Kalihydratlösung, Waschen mit Wasser, Destilliren, längeres Erwärmen mit einem verdünnten Oxydationsgemisch von chromsaurem Kalium und Schwefelsäure und neues Destilliren. Das so behandelte Benzol ist völlig rein, was sich allerdings nicht durch den Siedepunkt oder Krystallisation erkennen läfst; der erstere ist (in denselben Gefäfsen bestimmt) genau derselbe, wie der des ursprünglichen nicht völlig reinen Benzols. Es zeichnet sich vor unreinem Benzol dadurch aus, dafs es mit *verdünnten* Oxydationsgemischen keine Benzoësäure mehr bildet. — Grofse Mengen völlig reinen Benzols erhält man leicht aus käuflichem Steinkohlentheer-Benzol (von 80 bis 85° Siedepunkt), indem man dasselbe bei Winterkälte oder mit Hülfe des Eiskellers *mehrmals* umkrystallisirt, die Krystalle jedesmal stark zwischen Papier prefst und das Product noch der oben für das Benzol aus Benzoësäure empfohlenen Behandlung unterwirft.

Da mir über die *Krystallform* des Benzols noch keine Mittheilung bekannt ist, so will ich hier bemerken, dafs dieselbe eine *spitze rhombische Pyramide* ist, von der meist mehrere Individuen der Hauptaxe parallel aneinander gereiht sind. Ich habe solche Formen von 6^{mm} Durchmesser und 50^{mm} Länge beobachtet.

so reichlicher Menge, dafs das Benzol schon in abnormer Weise mit Toluol u. s. w. verunreinigt sein müfste, um auf diesem Wege die Bildung so grofser Mengen zu erklären. Ich fand endlich weiter, dafs das von früheren Oxydationsversuchen wiedergewonnene Benzol bei neuer Oxydation durchaus nicht geringere Mengen Benzoësäure bildet.

Die Entstehung der Benzoësäure bei Oxydation des Benzols findet so leicht statt, dafs man sie im Probirrohr zeigen kann, wenn man einen grofsen Ueberschufs von Benzol mit dem beschriebenen Oxydationsgemisch zusammenschüttelt, kurze Zeit gelinde erwärmt, verdünnt, die Masse mit Aether schüttelt, aus der abgehobenen Lösung Aether und Benzol abdestillirt, und die rückständige unreine Säure z. B. durch Destillation mit Wasser reinigt.

Die Benzoësäure ist in der wässerigen Lösung der oben beschriebenen Oxydationsproducte enthalten, aus der sie oft theilweise krystallisirt. Zu ihrer Gewinnung kann diese Lösung entweder der Destillation unterworfen und dem Destillate die Benzoësäure durch Aether entzogen werden; oder man erschöpft die Lösung direct mit Aether, schüttelt letzteren mit Barytwasser und mischt die so erhaltene Lösung von benzoësaurem und *phtalsaurem* Baryum mit ihrem Volum Alkohol, filtrirt vom ausgeschiedenen unreinen phtalsauren Baryum und reinigt das gelöste benzoësaure Salz durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol. Diesen Weg habe ich besonders einschlagen müssen, um die in etwas geringerer Menge auftretende Phtalsäure zu gewinnen, und habe so im Verlauf der Untersuchung *grofse Mengen* Benzoësäure erhalten.

Die durch Oxydation von Benzol gewonnene Benzoësäure ist völlig identisch mit der bekannten; ich habe mich davon überzeugt durch Vergleichung der Löslichkeit in Wasser, Krystallform, Schmelzpunkt, Siedepunkt und Zusammensetzung

der Säure und mehrerer Salze. Von diesen Bestimmungen führe ich folgende an :

Freie Säure aus Wasser krystallisirt, über Schwefelsäure im luftverdünnten Raume getrocknet :

Schmelzpunkt 120 bis 121° C.

Bei Analyse durch Verbrennung mit chromsaurem Blei zuletzt mit Sauerstoff gaben 1) 0,2428 Grm. Substanz 0,6117 Kohlensäure und 0,1116 Wasser; 2) 0,1401 Grm. Substanz 0,3534 Kohlensäure und 0,0630 Wasser.

	Gefunden 1)	2)	Berechnet für $C_7H_6O_2$
Kohlenstoff	68,73	68,82	68,84
Wasserstoff	5,12	5,00	4,93
Sauerstoff	—	—	26,23
			100,00.

Baryumsalz :

0,4361 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bei 105° 0,0384 Wasser, entsprechend 8,80 pC.; die Formel $C_{14}H_{10}\overset{''}{Ba}O_4 + (OH_2)_2$ verlangt 8,67 pC. Wasser.

Bei Bestimmung des Baryums gaben 1) 0,3922 Grm. bei 110° getrocknetes Salz 0,2050; 2) 0,4550 Grm. desselben 0,2364 kohlensaures Baryum und 3) 0,3977 Grm. 0,2451 schwefelsaures Baryum, entsprechend 36,36, 36,13 und 36,23, im Mittel 36,24 pC. Baryum.

Die im Laufe der Untersuchung sehr zahlreich ausgeführten Analysen des bei 110° getrockneten Salzes gaben 44,05 bis 44,28 pC. Kohlenstoff und 2,65 bis 2,95 pC. Wasserstoff.

	Mittel	Berechnet für $C_{14}H_{10}BaO_4$
Kohlenstoff	44,17	44,32
Wasserstoff	2,80	2,64
Baryum	36,24	36,14
Sauerstoff	—	16,90
		100,00.

Das Baryumsalz der Benzoësäure ist vorzugsweise geeignet, dieselbe zu characterisiren, durch seine Löslichkeit

in Weingeist, Krystallform, Krystallwassergehalt u. s. w., so dafs ich glaube, hier einige andere, mit dem Bleisalz und Calciumsalz ausgeführte Bestimmungen übergehen zu können, und führe nur noch eine Analyse des *Silbersalzes* an.

0,2965 Grm. des im luftverdünnten Raum getrockneten Salzes gaben 0,4002 Kohlensäure und 0,0694 Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_5AgO_2$
Kohlenstoff	36,82	36,68
Wasserstoff	2,60	2,18.

Nachdem durch die mitgetheilten Resultate sicher erwiesen war, dafs die Benzoësäure aus dem Benzol unter dem Einflufs des Oxydationsmittels entsteht, und da bei den Versuchen weder die Bildung dem Benzol polymerer Körper noch anderer Producte beobachtet werden konnte, aus denen die Benzoësäure entstehen könnte, so blieben für Erklarung dieser Bildung nur folgende drei Wege übrig :

1) Die durch Oxydation gebildete Ameisensäure könnte in Kohlenoxyd und Wasser zerfallen und ersteres sofort sich an 1 Mol. C_6H_6 anlagern, unter Bildung von Benzaldehyd :

$$C_6H_6 + CO = C_6H_5, CO, H,$$

letzterer aber weiter zu Benzoësäure oxydirt werden.

Obgleich ich nie im Stande war, Kohlenoxydgas selbst nachzuweisen, so gewann doch diese Entstehungsweise einige Wahrscheinlichkeit durch das constante Vorkommen eines *aldehydartigen* Körpers unter den Oxydationsproducten des Benzols. Dieser findet sich bei dem oben angedeuteten Verfahren der Gewinnung der Benzoësäure in dem Aether, welchem erstere durch Barytwasser entzogen war Nach dem Abdestilliren des Aethers bleibt eine fast farblose dickliche Flüssigkeit zurück, von intensivem Geruch nach Zimmt und bitteren Mandeln; ihre Menge war aber zu gering, um sie näher untersuchen zu können. Dieselbe liefert mit saurem schwefligsaurem Natrium eine gut krystallisirbare Verbind-

aus der sie wieder durch verdünnte Schwefelsäure abgeschieden und so gereinigt werden kann; in schlecht verschlossenen Gefäfsen verwandelt sie sich sehr allmälig in eine krystallinische Säure, auch reducirt sie Silber aus ammoniakalischer Lösung. Die durch Oxydation an der Luft aus dieser aldehydartigen Substanz gebildete Säure zeigte sich von Benzoësäure bestimmt *verschieden*; dennoch glaubte ich eine mögliche Addition von Kohlenoxyd an Benzol durch den Versuch prüfen zu müssen.

Dieser Versuch wurde angestellt, indem im zugeschmolzenen Rohre ameisensaures Natrium mit überschüssigem Benzol und überschüssiger Schwefelsäure, mit $^1/_5$ Wasser verdünnt, auf 120° erhitzt wurden. Die einzigen Producte dieser Versuche waren schwefelsaures Natrium, Benzolschwefelsäure und Kohlenoxyd *), welches beim Oeffnen des erkalteten Rohres ausströmte; das überschüssige Benzol enthielt keine Spur Benzaldehyd, sondern war rein.

2) Die zweite Möglichkeit der Bildung von Benzoësäure bei den beschriebenen Versuchen würde sein, dafs die unter *allen* Umständen reichlich auftretende Kohlensäure additionell sich mit Benzol vereinige:

$$C_6H_6 + CO_2 = C_6H_5, CO, HO.$$

Um dieses zu prüfen, habe ich in eine Lösung von Oxalsäure in mit $^1/_5$ Wasser verdünnter Schwefelsäure nach dem Zusammenschütteln mit überschüssigem Benzol theils bei gewöhnlicher, theils bei erhöhter Temperatur langsam Mangansuperoxyd eingetragen. Dabei schützt die leichte Oxydirbarkeit der Oxalsäure zu Kohlensäure und Wasser das Benzol vor Oxydation, während letzteres unter denselben Umständen

*) Die Menge des ameisensauren Salzes war so gewählt, dafs nach seiner Zersetzung ein Druck von etwa 3 bis 4 Atm. bei gewöhnlicher Temperatur durch das entstandene Kohlenoxyd erzeugt werden mufste.

mit Kohlensäure zusammenkommt, wie im Falle der beschriebenen Versuche. Das Resultat war auch hier ein völlig *negatives*, es entsteht keine Benzoësäure und das Benzol bleibt ganz unverändert, wenn nur Oxalsäure genug vorhanden ist.

3) Nach diesen Resultaten bleibt nun noch *eine* Möglichkeit für die Entstehung der Benzoësäure, die nämlich, dafs *Ameisensäure* und *Benzol* durch Oxydation jedes 1 At. H verlieren und CHO_2 an Stelle des H im Mol. C_6H_6 eintrete :

$$C_6H_6 + CH_2O_2 + O = OH_2 + C_6H_5, CO, HO.$$

Eine directe Prüfung dieser Reaction erscheint schwer, da man hierfür immer nahezu dieselben Umstände herbeiführen mufs, wie bei den beschriebenen Oxydationsversuchen; um so mehr, da bei Behandlung von Ameisensäure und Benzol mit verdünnten Oxydationsgemischen keine oder nur Spuren von Benzoësäure entstehen. Indessen glaube ich, dafs durch den folgenden Versuch *sicher* erwiesen ist, dafs diese die Reaction ist, der die Benzoësäure ihre Entstehung verdankt. Mischt man ameisensaures Natrium, mit $^1/_5$ Wasser verdünnte Schwefelsäure und Benzol zusammen und trägt in gelinder Wärme kleine Mengen Mangansuperoxyd ein, so dafs dasselbe nur zur Oxydation der Ameisensäure ausreicht, so bilden sich erhebliche Mengen Benzoesäure. Der Umstand, dafs hier die Ameisensäure das Benzol doch reichlich eben so vor Oxydation schützen müfste, wie bei dem vorhin beschriebenen Versuche von der Oxalsaure gefunden wurde, und dafs die Benzoësäure sogar in reichlicherer Menge auftritt, als ohne Zusatz von Ameisensäure, beweist sicher, dafs meine Annahme über Entstehung der Benzoësäure richtig ist, und ich hebe nur noch hervor, dafs auch hier das Gelingen des Versuchs daran geknüpft ist, dafs sich das Benzol in der Flüssigkeit theilweise *lösen* kann.

3. *Phtalsäure.* — Diese Säure bildet sich bei Oxydation des Benzols in der beschriebenen Weise stets in erheblicher Menge, so dafs ihre Darstellung und an sich schwierige Trennung von den begleitenden Producten auch bald gelang. Dagegen war ihre Identificirung mit der bekannten, aus Naphtalin erhaltenen Phtalsäure sehr erschwert durch unrichtige Angaben über die Eigenschaften der letzteren und den Umstand, dafs dieselbe Zusammensetzung mit durch die Analyse nicht mehr sicher zu entscheidenden kleinen Differenzen auch der Formel $C_6H_4O_3$ zukommt. Ich fand nun aufserdem ein schön characterisirtes Baryumsalz der Säure von der der Formel $C_6H_2BaO_3$ genau entsprechenden Zusammensetzung, und liefs mich besonders dadurch leiten, für die Säure die Zusammensetzung $C_6H_4O_3$ festzuhalten, indem ich dieses Salz für das neutrale, andere für saure von der Formel $C_6H_3MeO_3$, $C_6H_2Me_2O_3$ hielt. Ich habe daher diese Säure früher unter dem Namen Oxybenzensäure vorläufig beschrieben *). Die Versuche, welche ich darauf selbst über die Eigenschaften aus Naphtalin erhaltener Phtalsäure anstellte, um diese beiden in ihrer Zusammensetzung so nahen Säuren sicher von einander zu unterscheiden, überzeugten mich sofort von der Identität beider.

Die Phtalsäure ist in der sauren wässerigen Lösung der oben beschriebenen Oxydationsproducte enthalten und wird daraus am Zweckmäfsigsten durch wiederholtes Schütteln mit Aether gewonnen, worin sie sich ziemlich *leicht* löst. In diesen Aetherauszügen findet sich neben Phtalsäure vorzugsweise Benzoësäure und aufserdem noch eine leicht lösliche Säure und geringe Mengen des oben beschriebenen aldehydartigen Körpers. Die Trennung der Phtalsäure von der leicht löslichen Säure und von Benzoësäure gelingt nicht durch

*) Zeitschrift f. Chemie 1867, 629.

Krystallisation, und die von letzterer durch Erwärmen auf 110° im offenen Gefäfse auch nur unter beträchtlichem Verluste an der sich zum Theil mit verflüchtigenden Phtalsäure. — Die Reindarstellung gelingt aber leicht auf folgendem Wege: Man entzieht dem Aether die Säuren durch Schütteln mit Barytwasser, wodurch neben der Lösung von phtalsaurem und benzoësaurem Baryum ersteres in wechselnder Menge als krystallinische Fällung, aber gemengt mit dem unlöslichen Baryumsalz der dritten Säure, erhalten wird. Die wässerige Schicht wird mit ihrem doppelten Volum Alkohol gemischt, die Lösung von benzoësaurem Baryum abfiltrirt und der Rückstand mit verdünntem Alkohol sorgfältig ausgewaschen. Der Rückstand wird nun in seinem 10fachen Volum Wasser vertheilt mit Schwefelsäure zur Abscheidung des Baryums behandelt, die filtrirte Lösung der freien Säuren aber sofort wieder heifs mit Barytwasser neutralisirt. Dieses Verfahren ist nothwendig, um die leichtlösliche Säure von der Phtalsäure zu trennen, deren Baryumsalz in der heifsen Flüssigkeit gelöst bleibt, während das der ersteren darin unlöslich ist und abfiltrirt wird; durch Ausziehen des Gemenges der beiden festen Salze mit heifsem Wasser gelingt dagegen die Trennung nur sehr unvollständig. — Die Phtalsäure mufs endlich von den letzten Spuren Benzoësäure befreit werden, zu welchem Zwecke man aus der Lösung des Baryumsalzes wiederum das Baryum mit Schwefelsäure genau ausfällt und die Lösung der Säure dann zur Krystallisation verdampft. Die gewonnene, meist noch unreine Säure wird in wenig heifsem Wasser gelöst und in überschüssige Barythydratlösung eingegossen, wo sich sofort der gröfste Theil der Phtalsäure als krystallinisches Baryumsalz abscheidet und durch Waschen mit wenig kaltem Wasser rein erhalten wird. — Für meinen vorliegenden Zweck habe ich die Säure aus dem Baryumsalze nochmals abgeschieden und die krystallisirte Säure destillirt

das erhaltene Anhydrid endlich wieder durch Erhitzen mit Wasser gelöst, und die so gewonnene Säure erst zur Feststellung der Eigenschaften der Säure und ihrer Salze benutzt; ich habe mich aber überzeugt, dafs diese letztere Behandlung überflüssig ist, und es ist sogar die durch Oxydation von Benzol gewonnene Phtalsäure weit leichter völlig rein zu erhalten, als die aus Naphtalin dargestellte.

Die aus Benzol erhaltene *Phtalsäure* krystallisirt aus wässeriger Lösung in monoklinoëdrischen glänzenden Krystallen, und zwar bei langsamem Verdunsten in sehr grofsen prismatischen, strahlig vereinigten Formen mit abgerundeten Ecken, durch Abkühlen der heifsen Lösung in kleinen isolirten Tafeln, Fig. 1 auf Taf I. — Erhitzt beginnt die Säure gegen 120° zu verdampfen. Die bei 110° getrocknete Säure schmolz bei 175 bis 180° (bei 175° theilweise und bei 178 bis 180° klar geschmolzen), die Bestimmung des Schmelzpunktes ist aber nicht genau möglich, da die Säure schon unter demselben langsam in Anhydrid und Wasser zerfällt, weshalb denn auch die *eben* geschmolzene Säure erst bei einer oft 10° tieferen Temperatur wieder krystallisirt. — Die vollständige Zerlegung der Säure in Wasser und Anhydrid findet erst bei längerem Erhitzen auf etwa 230° statt; den Siedepunkt des entstandenen Anhydrids habe ich gelegentlich der Reindarstellung der Säure nur ungefähr beobachten können, er liegt etwa bei 275°, den Schmelzpunkt desselben fand ich bei 127 bis 128°.

Bei Wiederholung dieser Bestimmungen mit aus Naphtalin dargestellter reiner Phtalsäure fand ich überall *volle Uebereinstimmung*; auch den Schmelzpunkt fand ich bei 175 bis 180°, und glaube, dafs die Verschiedenheit der inzwischen von F. Lossen*) gemachten Angabe, dafs der Schmelzpunkt

*) Diese Annalen CXLIV, 76.

wahrscheinlich bei 184° liege, nur darauf beruht, dafs er *rascher* erhitzt hat, so dafs vor dem Schmelzen noch weniger Anhydrid gebildet sein konnte, als bei meinen Versuchen.

Die Löslichkeit der aus Benzol erhaltenen Phtalsäure habe ich für Wasser bei mittlerer Temperatur oft bestimmt, da sie vorzüglich geeignet ist, ihre Reinheit zu prüfen. Von der Lösung, welche bei 11°,5 mit daraus krystallisirter Säure oft bewegt eine Stunde lang in Berührung bleibt, hinterliefsen 25,9440 Grm. 0,2000 Säure bei 100° getrocknet :

100 Thl. Wasser lösen bei 11°,5 0,77 Thl. Säure *).

Die Löslichkeit der Phtalsäure aus Naphtalin fand ich bei 12°,4 nach derselben Methode : 39,3254 Grm. Lösung liefsen 0,3429 Säure bei 100° getrocknet :

100 Thl. Wasser lösen bei 12°,4 0,86 Thl. Säure.

Die Analyse der Phtalsäure aus Benzol (bei 100° getrocknet) durch Verbrennung mit chromsaurem Blei zuletzt Sauerstoffgas gab :

1) 0,3103 Grm. Substanz 0,6564 Kohlensäure und 0,1061 Wasser;
2) 0,2466 Grm. Substanz 0,5232 Kohlensäure und 0,0801 Wasser.

	1)	2)	Berechnet für $C_8H_6O_4$
Kohlenstoff	57,71	57,88	57,84
Wasserstoff	3,80	3,61	3,61
Sauerstoff	—	—	38,55
			100,00.

Aufser den mitgetheilten Versuchen mit der Säure selbst habe ich noch sehr zahlreiche mit den Salzen von Ca, Ba, Cu, Pb und Ag angestellt, von denen ich folgende Resultate mittheile.

*) Ich finde so eben, dafs durch ein Versehen in die vorläufige Mittheilung eine gar *nicht zugehörige* Angabe über die Löslichkeit gelangt ist.

Baryumsalz. — Dieses Salz ist sehr characteristisch für die Phtalsäure, leider aber nur unter beschränkten Umständen von ganz constanter Zusammensetzung zu erhalten, da sich sehr leicht Gemenge von neutralem und saurem Salz, und auch Salze mit gröfserem Baryumgehalte, als das neutrale enthält, bilden. Die einzige Methode, das neutrale Salz sicher rein und krystallisirt zu erhalten, ist, eine heifse concentrirte Lösung der Säure in heifse Barythydratlösung, die im *Ueberschufs bleiben* mufs, einzugiefsen; die sofort durch Decantiren mit kaltem kohlensäurefreiem Wasser gewaschene Fällung ist reines Salz und erscheint in mikroscopischen Blättchen. Entfernt man aus der davon abfiltrirten Lösung den überschüssigen Baryt durch Kohlensäure und dampft ab, so erhält man dasselbe Salz in Häutchen.

Die Analyse des krystallisirten, bei 120⁰ getrockneten Salzes ergab :

1) Aus 0,2776 Grm. Substanz 0,1812 und 2) aus 0,2890 Grm. Substanz 0,1890 kohlensaures Baryum.

	1)	2)	Berechnet für $C_8H_4\overset{''}{Ba}O_4$
Baryum	45,40	45,48	45,51.

Das Salz löst sich sehr wenig und sehr langsam in Wasser, nicht in Alkohol; seine Lösung reagirt neutral. — Setzt man bei seiner Darstellung umgekehrt die Barytlösung zu der Lösung der Säure, so erhält man je nach Concentration, Temperatur und Menge des zuletzt überschüssigen Baryts variabel zusammengesetzte Gemenge, die sich ähnlich abscheiden, wie das neutrale Salz, und sich unter dem Mikroscop nicht sicher davon unterscheiden. Vorzugsweise häufig besitzt diese krystallinische Fällung einen Baryumgehalt von 42 pC.; 11 verschiedene Präparate enthielten im Mittel 42,03 pC. Baryum. Anhaftende freie Säure kann nicht die Ursache dieser Zusammensetzung sein; eben so läfst sich aber auch nicht das *saure* Salz $C_{16}H_{10}\overset{''}{Ba}O_8$ rein erhalten;

neutralisirt man die Hälfte der verdünnten Lösung der Säure genau mit Barythydrat, mischt mit der andern und fällt nun mit Alkohol, so besitzt der erhaltene Niederschlag dieselbe Zusammensetzung mit 42 pC. Baryum, welche der complicirten Zusammensetzung von $C_8H_5\acute{M}eO_4$, $(C_8H_4Me_2O_4)_3$ (mit 42,21 pC. Ba) *zufällig* nahe kommt.

Von gröfserem Interesse, als diese Gemenge verschiedener Salze, ist ein schönes Salz, welches eine Verbindung von neutralem Salze mit $\overset{''}{Ba}O$ ist. Diese Verbindung erhält man durch Eingiefsen heifser Phtalsäurelösung in etwa die doppelte zur Neutralisation nöthige Menge kalt gesättigten kochenden Barytwassers; man filtrirt sofort kochend in ganz anzufüllende Gefäfse, und wascht die nach einigen Stunden abgeschiedenen glänzenden Krystallblättchen mit kaltem Wasser; es gelingt leicht, eine Verunreinigung des Salzes durch kohlensaures Baryum zu vermeiden und zu erkennen. — Dieses basische Salz krystallisirt in stark glänzenden, deutlich ausgebildeten monoklinoëdrischen Prismen, die nach $(\infty P \infty)$ tafelförmig erscheinen, Fig. 2 auf Taf. I; es löst sich in Wasser leichter als das neutrale, die Lösung reagirt alkalisch und wird durch Kohlensäure nur langsam zersetzt; die trockenen Krystalle sind luftbeständig und enthalten kein Wasser.

Die Analyse des bei 110° getrockneten Salzes gab aus 0,3723 Grm. Substanz 0,3774 Kohlensäure und 0,0342 Wasser; ferner aus 1) 0,2046 Grm. Substanz 0,1530; 2) aus 0,2950 Grm. Substanz 0,2264; 3) aus 0,3165 Grm. Substanz 0,2420; 4) aus 0,1516 Grm. Substanz 0,1160 kohlensaures Baryum.

	1)	2)	3)	4)	Berechnet für $C_{24}H_{10}Ba_4O_{12}$
Kohlenstoff	27,66	—	—	—	27,27
Wasserstoff	1,02	—	—	—	1,14
Baryum	52,01	53,33	53,18	53,22	51,89
Sauerstoff	—	—	—	—	19,70
					100,00.

Der Baryumgehalt stimmt am nächsten überein mit der Formel $C_6H_2\overset{''}{Ba}O_3$, welche 27,80 C und 52,89 Ba verlangt, und ich habe schon oben bemerkt, dafs ich durch diese auffallende Uebereinstimmung der Zusammensetzung dieses Salzes und der Säure selbst Anfangs verleitet wurde, diese für die Substanz $C_6H_4O_3$ zu halten *). — Eben so grofse Uebereinstimmung findet mit der Formel $(C_8H_4\overset{''}{Ba}O_4)_2C_8H_2\overset{''}{Ba}_2O_4$ statt, welche die wenig wahrscheinliche Voraussetzung macht, dafs in der Phtalsäure 4 At. H ersetzbar seien. Ich habe daher versucht, noch andere ähnliche Salze zu erhalten, aber stets mit negativem Resultate; auch habe ich für diesen Zweck das Verhalten der Säure gegen Phosphorsuperchlorid untersucht. Mischt man die Säure mit 3 Mol. PCl_5 und erhitzt nach Beendigung der Bildung des Chlorides, welches sich von dem der gewöhnlichen Phtalsäure nicht unterscheidet, im geschlossenen Rohre auf 130 bis 150°, so bildet das Product, eine Flüssigkeit, mit Wasser zusammengebracht neben den Zersetzungsproducten der Phosphorchloride wieder Chlorwasserstoff und gewöhnliche Phtalsäure, der nur geringe Mengen einer *chlorhaltigen* Säure beigemengt sind. Ich glaubte so die Säure $C_8H_4Cl_2O_4$ zu erhalten.

Das *Bleisalz* wurde dargestellt durch Fällung mit essigsaurem Blei aus der Lösung der freien Säure, 1) und 2), oder aus dem neutralen Ammoniumsalze, 3). Das mikroscopisch-krystallinische Salz gab bei 110° getrocknet :

1) aus 0,2986 Grm. Substanz 0,2818 Kohlensäure und 0,0299 Wasser; 2) aus 0,3350 Grm. Substanz 0,2745 und 3) aus 0,2980 Grm. Substanz 0,2446 schwefelsaures Blei.

---

*) Ich will hier noch hervorheben, dafs das *bernsteinsaure* Baryum, $C_4H_4\overset{''}{Ba}O_4$, welches übrigens leicht zu unterscheiden ist, fast genau denselben Baryumgehalt besitzt.

	1) u. 2)	3)	Berechnet für $C_8H_4\overset{''}{Pb}O_4$
Kohlenstoff	25,74	—	25,87
Wasserstoff	1,11	—	1,08
Blei	55,99	56,08	55,80
Sauerstoff	—	—	17,25
			100,00.

Durch Fällung der ammoniakalischen Lösung des Ammoniumsalzes mit ammoniakalischer von essigsaurem Blei wurde ein körniges basisches Bleisalz mit 73,79 pC. Blei erhalten.

Das *Silbersalz*, dargestellt durch Fällung aus freier Säure, gab bei 80° getrocknet :

Aus 0,3002 Grm. Substanz 0,2830 Kohlensäure und 0,0340 Wasser, und aus 0,3742 Grm. Substanz 0,2764 Chlorsilber und 0,0050 Silber.

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_4Ag_2O_4$
Kohlenstoff	25,71	25,26
Wasserstoff	1,26	1,05
Silber	57,19	56,84
Sauerstoff	—	16,85
		100,00.

Ein basisches Salz liefs sich nicht erhalten; wurde die Lösung der Säure mit 4 Mol. $NAgO_3$ und überschüssigem Ammoniak gemischt, so krystallisirte beim Verdunsten des Ammoniaks das *gewöhnliche* Silbersalz; die Analyse gab 56,74 pC. Silber in warzigen Krystallen aus.

Ueber die weiteren Producte der Oxydation des Benzols habe ich nur noch wenig hinzuzufügen.

Eine *leichtlösliche amorphe Säure* findet sich bei dem für Gewinnung der Phtalsäure beschriebenen Verfahren als Baryumsalz neben dem rohen phtalsauren Salz, wie es durch Alkohol vom benzoësauren getrennt wurde. Wird das rohe phtalsaure Salz dann mit Schwefelsäure zerlegt und die sehr verdünnte heifse Flüssigkeit wieder mit Barytwasser neutra-

lisirt, so scheidet sich das sehr schwerlösliche Baryumsalz der amorphen Säure als flockige Fällung aus, welche man zu weiterer Reinigung nochmals derselben Behandlung unterwirft. Die wieder abgeschiedene freie Säure wird mit essigsaurem Blei gefällt und die Fällung in Wasser vertheilt mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Durch Verdampfen des Filtrats vom Schwefelblei erhält man die Säure als farblose*), völlig amorphe Masse.

Diese Säure wie ihre Salze sind leider alle amorph, aber durch andere Eigenschaften ziemlich gut characterisirt; ich habe sie daher auch und besonders deshalb etwas näher untersucht, um ihre etwaige Beziehung zur Entstehung der drei vorher besprochenen Säuren zu prüfen. — Von den Salzen der Säure sind nur die mit den Alkalimetallen in Wasser löslich; das Calcium- und Baryumsalz sind amorphe Fällungen, eben so die Salze von Blei, Silber und Kupfer, welche in Essigsäure unlöslich sind. — Die Säure wie die Salze werden erst bei ziemlich hoher Temperatur unter Entwickelung aromatisch riechender Dämpfe und Abscheidung von viel Kohle zersetzt. Der Einwirkung von Jodwasserstoff widersteht die Säure selbst bei 150°.

Die Analyse des bei 110° getrockneten Baryumsalzes ergab:

1) aus 0,2170 Grm. Substanz 0,1510 und 2) aus 0,3392 Grm. Substanz 0,2384 kohlensaures Baryum.

	1)	2)	Berechnet für $C_{18}H_{14}Ba''_{3}O_{14}$
Baryum	48,40	48,88	48,89.

Das durch essigsaures Blei aus der Lösung der freien Säure gefällte Bleisalz bei 110° getrocknet gab:

Aus 0,2385 Grm. Substanz 0,2064 schwefelsaures Blei und aus 0,3578 Grm. Substanz 0,2428 Kohlensäure und 0,0534 Wasser.

---

*) Eine etwaige schwache Färbung ist durch Behandlung der Lösung mit Thierkohle zu entfernen.

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{14}\overset{\prime\prime}{P}b_8O_{14}$
Kohlenstoff	18,50	18,30
Wasserstoff	1,66	1,33
Blei	59,12	59,09
Sauerstoff	—	21,28
		100,00.

Diese wenigen Versuche stellen allerdings nicht einmal die Zusammensetzung der Säure *ganz* sicher. Sie genügen aber für den vorliegenden Zweck, indem sie zeigen, dafs die Säure eine sehr kohlenstoffreiche und complicirt constituirte ist. Sie könnte nach den mitgetheilten gut übereinstimmenden Analysen $C_8H_{10}O_7$ sein.

Endlich mufs ich noch einer *humusartigen Substanz* als eines constanten Productes der beschriebenen Oxydationsversuche des Benzols erwähnen. Man gewinnt dieselbe aus dem in Wasser Unlöslichen der Oxydationsproducte, welches mit warmem Wasser *völlig* ausgewaschen wurde, durch Behandlung mit Natronhydratlösung oder Ammoniak. Die dunkelbraune Lösung giebt bei Neutralisation mit Säuren eine voluminöse dunkelbraune Fällung, welche sehr mühsam auszuwaschen ist. Eine weitere Reinigung damit vorzunehmen ist mir bisher nicht gelungen.

Die Substanz ist dunkelbraun, trocken, schwarz und glänzend; sie ist unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in Alkohol, leicht löslich in Alkalien, ohne bestimmte Salze zu bilden; aus der Lösung in möglichst wenig Ammoniak werden durch die Salze von Calcium u. s. w., Blei u. s. w. gefärbte Fällungen hervorgebracht, welche die unlöslichen Metallverbindungen der Substanz sind.

Ob diese Substanz mit der als *Gallhuminsäure* bekannten identisch ist, wofür einige Metallbestimmungen in den erwähnten Fällungen und wohl auch ihre Entstehung aus Benzol

zu sprechen scheinen, läfst sich wohl bei den Eigenschaften dieser Körper *ebensowenig* entscheiden, wie sich feststellen läfst, dafs beide, die von mir erhaltene wie die *Gallhuminsäure*, einfache chemische Verbindungen seien und die Formel $C_6H_4O_2$ haben.

Sieht man die drei auch nur in geringer Menge auftretenden Körper, den aldehydartigen, die leichtlösliche Säure und die Huminsubstanz, als Nebenproducte der Reaction an, so bleiben also Ameisensäure, Benzoësäure und Phtalsäure als eigentliche Producte der Oxydation des Benzols. Es entstand nun aber noch die Frage nach dem Vorgange, welchem die Phtalsäure ihre Entstehung verdankt. Die Phtalsäure war bisher noch nie aus einem direct an das Benzol sich anschliefsenden Körper erhalten worden. Aus dem Verhalten derselben gegen Kalkhydrat (Bildung von Benzoësäure und Kohlensäure) *) und aus der lange bekannten Zersetzung derselben in Benzol und Kohlensäure durch starkes Erhitzen mit überschüssigem Kalk, hatte man, zuerst Kolbe **), den seitdem allgemein angenommenen Schlufs gezogen, die Phtalsäure sei eine *Dicarbonsäure* des Benzols $C_6H_4.(CO)_2H_2, O_2$ nach Kolbe.

Für die der Phtalsäure isomere *Terephtalsäure* machte man denselben Schlufs, besonders nachdem Beilstein ***) dieselbe durch Oxydation von *Xylol* erhalten hatte und letzteres durch die Synthese von Glinzer und Fittig †) als *Dimethylbenzol*, $C_6H_4(CH_3)_2$ nachgewiesen war.

---

*) P. und E. Depouilly, diese Annalen Supplementbd. IV, 128.

**) Diese Annalen CXIII, 314.

***) Daselbst CXXXIII, 40.

†) Daselbst CXXXVI, 304.

Weder bei Phtalsäure noch Terephtalsäure noch auch einer anderen Polycarbonsäure, die als Derivat des Benzols erscheint, ist bisher eine *Synthese* ausgeführt, während diefs bekanntlich für die Monocarbonsäuren und deren Hydroxylderivate von Kolbe, Harnitzky und Kekulé schon früher geschah. — Nachdem durch die mitgetheilten Versuche die erhaltene Säure sicher mit Phtalsäure identificirt war, und vorher die Synthese der Benzoësäure durch Oxydation von Ameisensäure und Benzol ausgeführt war, liefs sich daraus schon ein ziemlich sicherer Schlufs auf die Entstehung der Phtalsäure machen. Dieselbe würde eine Fortsetzung der Reaction der Synthese der Benzoësäure sein :

$$C_6H_6 + (CH_2O_2)_2 + O_2 = C_6H_4(CO, HO)_2 + (OH_2)_2;$$

vielleicht aber würde die Phtalsäure erst aus der Benzoësäure durch nochmalige Einfügung der Elemente CHO_2 entstehen :

$$C_6H_5, CO, HO + CH_2O_2 + O = C_6H_4(CO, HO)_2 + OH_2.$$

Besonders um diese Beziehungen zu prüfen habe ich die Benzoësäure in ähnlicher Weise der Oxydation unterworfen, wie das Benzol.

Synthese der Phtalsäure aus Benzoësäure.

Benzoësäure wird von Mangansuperoxyd bei Gegenwart verdünnter Schwefelsäure in der Kälte nur sehr schwer angegriffen, was wohl hauptsächlich darin seine Erklärung findet, dafs sie in verdünnter Schwefelsäure noch weit weniger löslich ist, als in Wasser. Bei der durch Erwärmen eingeleiteten Oxydation entsteht dann immer reichlich Kohlensäure, und bei vorsichtigem Verfahren läfst sich *Ameisensäure* im Destillate leicht nachweisen. Hat man überschüssige Benzoësäure angewandt und den Versuch vorsichtig geleitet, so ist endlich stets eine erhebliche Menge von *Phtalsäure* gebildet.

Ameisensäure und Phtalsäure sind aber hier die *einzigen* Producte der Reaction, abgesehen von der als Zerstörungsproduct auftretenden Kohlensäure *).

Bei Anstellung dieses Versuches kann man Mangansuperoxyd, Bleisuperoxyd oder Chromsäure verwenden, ersteres eignet sich aber am Besten. — Ich habe es am Zweckmäfsigsten gefunden, 50 Grm. fein zerriebene Benzoësäure mit 600 Grm. Schwefelsäure und 200 Grm. Wasser im Wasserbade zu erwärmen, und unter häufigem Bewegen allmälig 100 Grm. sehr fein geriebenen Braunstein zuzusetzen. Ist aller Braunstein zersetzt, so vermischt man die Masse mit ihrem doppelten Volum Wasser, filtrirt nach dem Erkalten vom aus dem Braunstein stammendem Unlöslichen und ausgeschiedener Benzoësäure und erschöpft das Filtrat mit Aether. Den Aetherauszügen entzieht man die gelöste Phtalsäure und Benzoësäure durch Schütteln mit Barytwasser, wobei gewöhnlich direct *krystallisirtes phtalsaures Baryum* erhalten wird, und reinigt das phtalsaure Salz wie ich es oben für das aus Benzol erhaltene angegeben habe.

Man gewinnt allerdings nicht viel Phtalsäure, aber diese sehr leicht völlig rein. Ihre Eigenschaften stimmen vollkommen mit der aus Benzol oder aus Naphtalin erhaltenen Säure überein, und ich glaube mich hier auf folgende Angaben beschränken zu können.

---

*) *Bernsteinsäure* habe ich bei den in verschiedener Weise geänderten Versuchen, auch bei Anwendung von Bleisuperoxyd, nie beobachten können. Ich glaube daher, dafs die von Meifsner und Shepard (Zeitschrift für Chemie 1866, 752) beobachtete und für Bernsteinsäure gehaltene Säure auch Phtalsäure war. Ein solcher Irrthum würde sehr erklärlich sein, da beide Säuren viel Aehnlichkeit haben, und das oben beschriebene basische Baryumsalz den gleichen *Baryum*gehalt besitzt, wie das bernsteinsaure Salz.

Freie Säure aus Wasser krystallisirt bei 100° getrocknet :

1) 0,2090 Grm. Substanz gaben 0,4439 Kohlensäure und 0,0725 Wasser; 2) 0,2300 Grm. Substanz gaben 0,4887 Kohlensäure und 0,0748 Wasser.

	1)	2)	Berechnet für $C_8H_6O_4$
Kohlenstoff	57,94	57,95	57,84
Wassersoff	3,85	3,61	3,61
Sauerstoff	—	—	38,55
			100,00.

Baryumsalz, durch Eingiefsen der Lösung der Säure in überschüssiges Barytwasser als krystallinische Fällung erhalten, bei 120° getrocknet :

1) 0,3180 Grm. Substanz gaben 0,2079 und 2) 0,2429 Grm. derselben 0,1593 kohlensaures Baryum.

	1)	2)	Berechnet für $C_8H_4\overset{''}{Ba}O_4$
Baryum	45,47	45,61	45,51.

Um den durch diese Entstehung der Phtalsäure nachgewiesenen Zusammenhang noch weiter zu verfolgen, habe ich versucht, die Phtalsäure umgekehrt durch Reduction in Benzoësäure überzuführen *). Erhitzt man Phtalsäure mit etwa 40 pC. haltender Jodwasserstoffsäure, so tritt bei 150° im geschlossenen Rohre allmälige Ausscheidung von Jod ein; es entsteht Kohlensäure und Benzoësäure, die aus dem Rückstande durch Destillation mit Wasserdämpfen von unveränderter Phtalsäure getrennt wurde. Der Vorgang hierbei läfst sich wohl nicht anders erklären, als durch die Annahme, dafs die erst gebildete Ameisensäure zum Theil durch Einwirkung des Jods in Kohlensäure und Jodwasserstoff verwandelt wurde; er ist :

$$C_6H_4(CO, HO)_2 + (JH)_2 = C_6H_5, CO, HO + CH_2O_2 + J_2.$$

Wendet man bei diesem Versuche *gesättigte* Lösung von Jodwasserstoff an, so entsteht unter starker Jodabscheidung

*) Ich mache darauf aufmerksam, dafs A. Baeyer schon früher aus Phtalsäure durch Behandlung mit Zinkstaub Benzaldehyd erhalten hat; vgl. diese Annalen CXL, 295.

und reichlicher Kohlensäurebildung ein *Kohlenwasserstoff*; derselbe sollte der Voraussetzung nach Benzol sein :

$$C_6H_4(CO, HO)_2 + (JH)_4 = C_6H_6 + (CH_2O_2)_2 + J_4.$$

Leider war ich wegen der häufigen Explosion der Röhren nicht im Stande, diefs durch Analysen zu bestätigen. Indessen ist der erhaltene Körper durch das dem des Benzols gleiche Verhalten gegen Salpetersäure, seine Krystallisirbarkeit und niedrigen Siedepunkt *) hier wohl schon sicher als *Benzol* characterisirt.

Nach den mitgetheilten Resultaten ist kein Zweifel mehr, dafs der Vorgang bei Entstehung der Phtalsäure aus Benzol oder Benzoësäure wirklich der oben bezeichnete ist. Es ist damit eine *Synthese* und zwar der einfachsten Art einer *Dicarbonsäure* des Benzols gegeben, welche vermuthlich auch in anderen Fällen zum Ziele führen wird. — Ferner glaube ich hiermit die Frage, ob eine Säure $C_6H_4O_2$ (Benzensäure) existire, wenigstens dahin sicher entschieden zu haben, dafs dieselbe bei Oxydation von Benzol *nicht* entsteht. Wäre das Benzol in ähnlicher Weise wie manche andere Kohlenwasserstoffe der Oxydation fähig, so müfste durch Oxydation von Benzoësäure entweder diese Säure C_5H_3, CO, HO neben Kohlensäure und Wasser, oder eine sich daran anschliefsende Oxysäure oder Polycarbonsäure erhalten werden können. Es ist mir daher nicht zweifelhaft, dafs die früher von mir in geringer Menge als Nebenproduct erhaltene Säure entweder in ihrer Zusammensetzung oder doch in ihren Eigenschaften von dem vermutheten Homologen der Benzoësäure, $C_6H_4O_2$, abweicht **).

---

*) Er wurde gewonnen durch Erwärmen des Röhreninhalts im Wasserbade und Behandlung des Destillats mit Kalihydrat.

**) Ich glaube jetzt den Weg gefunden zu haben, das Product der Einwirkung von Unterchlorigsäurehydrat auf Benzol leicht darzu-

Constitution von Phtalsäure und Terephtalsäure.

Durch die schöne Theorie Kekulé's über die Constitution der *aromatischen Körper* ist es leicht geworden, viele Fälle von Isomerie derselben, die sich früher nicht als Metamerie kennzeichneten, als solche bestimmt nachzuweisen. Da drei verschiedene Stellungen *zweier* an Stelle von 2 Atomen H im Benzol eintretenden Atome oder Atomgruppen denkbar sind, so müfsten auch drei verschiedene Dicarbonsäuren, $C_6H_4(CO, HO)_2$, existiren, von denen bisher zwei bekannt sind. Der Unterschied der Constitution beider, der Phtalsäure und Terephtalsäure, aber würde sich dadurch nachweisen lassen, dafs man bei ihrer Darstellung von isomeren Derivaten des Benzols ausginge, deren Isomerie in der Stellung der an Stelle des Wasserstoffs eingetretenen Atome schon erkannt wäre. Ein solcher Schlufs läfst sich nun zum Theil aus der mitgetheilten Synthese der Phtalsäure ziehen.

Nimmt man mit Kekulé *) an, dafs im *Xylol* die Elemente von $(CH_3)_2$ und damit auch in der durch einfache Oxydation daraus gebildeten *Terephtalsäure* die Elemente $(CHO_2)_2$ an zwei im Benzolmolecul *benachbarte* **) Kohlenstoffatome angelegt seien, so mufs die Phtalsäure diese Elemente an zwei *nicht benachbarte* Kohlenstoffatome angelegt enthalten :

---

stellen, und werde, so rasch es mir die Rücksicht auf die Schwierigkeiten dieser Versuche gestattet, die früher unterbrochenen Versuche von Neuem aufnehmen, um die damals unvollkommen untersuchten Körper in grofsem Mafsstabe darzustellen.

*) Diese Annalen CXXXVII, 129.

**) Die je zwei benachbarten, durch zwei ihrer Verwandtschaftseinheiten verbundenen Atome C kann man wohl der Raumersparnifs wegen zusammenziehen, wo dann im Benzol, Styrolen u. s. w. zugleich die Synthese derselben durch Condensation von Acetylen (nach Berthelot) wiedergegeben ist.

$$\underbrace{C_2^{H_2}\ C_2^{H_2}\ C_2^{H_2}}_{\text{Benzol}}, \quad \underbrace{C_2^{(CO,HO)_2}\ C_2^{H_2}\ C_2^{H_2}}_{\text{Terephtalsäure}},$$

$$\underbrace{C_2^{(CO,\ HO)H}\ C_2^{(CO,\ HO)H}\ C_2^{H_2}}_{\text{Phtalsäure.}}$$

Dieses Verhältnifs beider Säuren ist sicher nachgewiesen durch die mitgetheilte Synthese der Phtalsäure aus Benzol oder einem unmittelbaren Derivate desselben, der Benzoësäure.

Da durch Oxydation von Benzoësäure, d. h. Einfügen der Elemente CHO_2 an Stelle von H, Phtalsäure entsteht, so ist es möglich, dafs durch Oxydation der *drei* ihrer Isomerie nach schon bekannten Säuren $C_7H_5ClO_2$, Monochlorbenzoësäure u. s. w., entweder 1) die Chlorsubstitutionsproducte *dreier* isomerer Säuren, Monochlorphtalsäure u. s. w., $C_8H_5ClO_4$, oder 2) diese *drei* isomeren *Dicarbonsäuren* selbst, Phtalsäure, Terephtalsäure und die dritte noch unbekannte Säure $C_8H_6O_4$, entstehen. Diefs ist dann natürlich auch der Weg, die Isomerie der beiden Dicarbonsäuren so weit zu erklären, wie es jetzt überhaupt möglich ist.

Hauptsächlich für den angedeuteten Zweck, aber auch um die beschriebene Synthese organischer Säuren bei anderen Körpern zu prüfen, habe ich zunächst die Oxydation von *Chlorbenzol*, C_6H_5Cl, in ganz analoger Weise wie die des Benzols untersucht. Die noch nicht beendigten Versuche haben bisher gezeigt, dafs die Oxydation ähnlich stattfindet, wie die des Benzols; auch hier entsteht Ameisensäure, und bilden sich gut characterisirte Säuren. Unter diesen findet sich eine *chlorhaltige* und eine *chlorfreie*, welche in Eigenschaften und Zusammensetzung mit *Monochlordracylsäure* und mit *Phtalsäure* ziemlich gut übereinstimmten; da sie aber neben noch *zwei anderen* Producten auftreten, so halte

ich für nöthig, die Versuche in sehr grofsem Mafsstabe anzustellen. Diese und ähnliche Versuche werden im hiesigen Laboratorium fortgesetzt.

Marburg, Mai 1868.

Aus dem Laboratorium des Prof. Strecker in Tübingen.

Ueber das Lecithin;

von *Adolph Strecker.*

Das Vorkommen eines phosphorhaltigen Fettes in dem Gehirn ist bekanntlich schon von Vauquelin beobachtet worden, und die späteren Untersuchungen von Fremy, Gobley, Valenciennes u. A. haben die grofse Verbreitung desselben im Thierorganismus (Eidotter, Muskelfleisch, Blut u. s. w.) dargethan, sowie seine Eigenschaften genauer kennen gelehrt, namentlich die Spaltbarkeit desselben in fette Säuren, Oelsäure und Glycerinphosphorsäure. Fremy stellte seifenartige Verbindungen dieses Körpers dar und bezeichnete ihn daher als *Oleophosphorsäure*, während Gobley ihm den Namen *Lecithin* *) gab. Zum Theil damit übereinstimmend ist der von O. Liebreich aus dem Gehirn dargestellte und als *Protagon* bezeichnete Körper. Liebreich beobachtete aber zuerst das Auftreten einer starken Base bei der Spaltung des Körpers (z. B. mit Barythydrat), der er den

---

*) Richtiger wäre Lecythin, von λήκυθος abgeleitet.

Namen *Neurin* beilegte. Die neuesten Untersuchungen von Diakonow *) haben inzwischen ergeben, dafs das Protagon Liebreich's ein Gemenge eines phosphorfreien Körpers (Cerebrin) mit einem phosphorhaltigen Körper ist, für welchen letzteren Diakonow den Namen Lecithin beibehält. Liebreich erhielt bei der Zersetzung des Protagons neben Glycerinphosphorsäure, Neurin und fetten Säuren beim Kochen mit Salzsäure eine Zuckerart, wie diefs bei dem Cerebrin, aber nicht bei dem Lecithin der Fall ist. Die Analysen des Protagons von Liebreich, verglichen mit der Zusammensetzung des Cerebrins (nach Müller) und der des Lecithins (nach Diakonow), bestätigen die von Diakonow ausgesprochene Ansicht, dafs das Protagon ein Gemenge (oder eine Verbindung?) von Lecithin und Cerebrin ist.

	Cerebrin nach Müller	Protagon nach Liebreich	Lecithin nach Diakonow
Kohlenstoff	68,45	66,2-67,4	64,27
Wasserstoff	11,27	11,1-11,9	11,40
Stickstoff	4,61	2,7- 2,9	1,80
Phosphor	—	1,1- 1,5	3,80
Sauerstoff	15,67	— —	18,73
	100,00		100,00.

Diakonow leitet aus seinen Analysen für das Lecithin die Formel $C_{44}H_{90}NPO_9$ + aq. ab, und betrachtet es als eine salzartige Verbindung von Neurin (Trimethyloxäthylammonium) mit einer als Distearylglycerylphosphorsäure bezeichneten Säure, welche letztere durch Barythydrat in stearinsauren Baryt und in glycerinphosphorsauren Baryt zerlegt werde. Die Spaltung erfolgte hiernach nach der Gleichung :

$$\underset{\text{Lecithin}}{C_{44}H_{90}NPO_9} + 3\,H_2O = \underset{\text{Neurin}}{C_5H_{15}NO_2} + \underset{\text{Stearinsäure}}{2\,(C_{18}H_{36}O_2)} + \underset{\text{Glycerinphosphorsäure.}}{C_3H_9PO_6}$$

*) Centralbl. für die med. Wissensch. 1868, Nr. 1 und 7.

Wesentlich dieselbe Ansicht von der Natur des Lecithins hatte ich früher *) ausgesprochen, dafs es nämlich Glycerinphosphorsäure sei, worin ein Theil des Wasserstoffs durch die Radicale fetter Säuren vertreten sei; auch hatte ich die in der Galle damit verbundene Base (das Cholin) zuerst isolirt und ihre Formel festgestellt, ohne jedoch es anzunehmen, dafs das Cholin mit dem Lecithin zu einem Salz verbunden sei.

Dafs das *Cholin* mit der von Liebreich später als *Neurin* bezeichneten (übrigens für sauerstofffrei gehaltenen) Base nahe übereinstimmt, hatte ich sogleich bemerkt und Hrn. Dr. Liebreich auch selbst mitgetheilt. Nach den ausführlicheren Untersuchungen von Baeyer **) unterliegt es jedoch keinem Zweifel, dafs die als Neurin bezeichnete Base ein *Gemenge* von wenigstens zwei Basen ist (der Platingehalt des Platindoppelsalzes wechselte zwischen 33,9 und 30,9 pC., eben so der Kohlenstoffgehalt). Das Platindoppelsalz der einen hat die Formel $\Theta_5H_{14}N\Theta Cl, PtCl_2$, das der anderen wahrscheinlich $\Theta_5H_{14}NCl, PtCl_2$. Dafs ersterer Gemengtheil des Neurins mit dem Cholin wie in der Zusammensetzung auch in der Krystallform des Platindoppelsalzes übereinstimme, hat später Dybkowsky***) gezeigt, und es erscheint daher am Geeignetsten, der zweiten (sauerstofffreien) Base des Gemenges den Namen Neurin vorzubehalten. Für das Cholin hatte ich unter anderen die Vermuthung ausgesprochen, dafs es, wenn man es als Ammoniakbase betrachtet, dreifach-methylirtes Aethylenoxydammoniak sei, mithin zur Gruppe der von Wurtz entdeckten Aethylenoxydammoniakverbindungen gehöre. Diese Ansicht wurde durch Wurtz's Synthese

---

*) Diese Annalen CXXIII, 360.

**) Daselbst CXL, 306.

***) Journal f. practische Chemie C, 191.

der Base, durch Erwärmen von Aethylenoxyd mit salzsaurem Trimethylamin, neuerdings bestimmt erwiesen.

In der Absicht, diese Base, deren grofse Verbreitung im Thierkörper sie besonders wichtig erscheinen läfst, in gröfserer Menge darzustellen, wählte ich das Eigelb, als das am Leichtesten zugängliche Material. Ist in der That das Lecithin ein Salz dieser Base, so mufs die alkoholisch-ätherische Lösung desselben, mit einer Lösung von Platinchlorid versetzt, das in Alkohol und in Aether unlösliche Platindoppelsalz der Base geben. Ich behandelte daher Eidotter mit einer Mischung von Aether und Weingeist, bis alles Lecithin entzogen war, destillirte einen Theil des Aethers ab, setzte Weingeist zu, so lange noch eine Trübung durch Abscheidung von fettem Oel erfolgte, und fügte der klaren gelblichen Lösung eine weingeistige, mit Salzsäure angesäuerte Platinchloridlösung zu. Es entstand sogleich ein reichlicher gelber flockiger Niederschlag, der beim Schütteln zusammenklebte. Er ist ein Platindoppelsalz, aber von dem Cholinplatinchlorid wesentlich verschieden. Es löst sich leicht und sehr reichlich in Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Benzol. Aus diesen Lösungen wird es durch Weingeist in gelben Flocken gefällt, die beim Schütteln leicht zusammenbacken. Um es von etwa noch anhängenden Spuren von Fett zu befreien, löste ich es 5- bis 6mal in Aether, indem ich es jedesmal wieder mit Alkohol niederschlug. Im Vacuum über Schwefelsäure läfst es sich ohne seine Löslichkeit in Aether einzubüfsen trocknen; bei 100° schwärzt es sich, indem es schmilzt, und erleidet dabei einen Gewichtsverlust (ich fand nach ein paar Stunden eine Gewichtsabnahme von 5,1 pC.).

Auch mit Cadmiumchlorid läfst sich das Lecithin aus seiner ätherweingeistigen Lösung ausfällen; versetzt man den ätherweingeistigen Auszug des Eigelbs mit einer wein-

geistigen Lösung von Cadmiumchlorid, so entsteht ein weifser flockiger Niederschlag, der sich mit Weingeist, Aether oder einer Mischung beider Flüssigkeiten leicht auswaschen läfst, da er darin nur wenig löslich ist. In dieser Beziehung ist er dem mit Platinchlorid entstehenden Niederschlag vorzuziehen, da er sich leichter von Fetten befreien läfst. In salzsäurehaltigem Weingeist ist er löslich.

Man kann das Lecithin von den Metallen durch Behandlung mit Schwefelwasserstoffgas trennen. Leitet man einen Strom von Schwefelwasserstoffgas in die ätherische Lösung des Platindoppelsalzes, so fällt sämmtliches Platin aus und die durch Erwärmen und einen Strom von Kohlensäure von Schwefelwasserstoff befreite Lösung hinterläfst beim Verdunsten salzsaures Lecithin als wachsartige Masse. Man kann die Salzsäure durch Schütteln der ätherweingeistigen Lösung mit Silberoxyd wegnehmen; es löst sich aber hierbei Silberoxyd auf, welches wieder durch Schwefelwasserstoff entfernt werden mufs, worauf beim Verdunsten das Lecithin als homogene durchscheinende Masse hinterbleibt. Das Lecithin sowohl als alle Verbindungen desselben sind äufserst leicht zersetzbar. Läfst man die ätherische Lösung des Platindoppelsalzes stehen, so scheidet sich allmälig ein hellgelbes Pulver ab, das bei der Untersuchung sich als *Cholinplatinchlorid* erwies. Die weingeistige Lösung des salzsauren Lecithins scheidet bei langem Stehen ölartige Tropfen ab, welche frei von Stickstoff und Phosphor sind und mit Alkalien sich verseifen. Auch das freie Lecithin wird schon in der Kälte langsam, rasch beim Erwärmen zersetzt. Am Schnellsten erfolgt die Zersetzung beim Kochen mit Basen, z. B. mit Barythydrat.

Giefst man eine weingeistige Lösung von salzsaurem Lecithin in kochendes Barytwasser, so scheidet sich sogleich ein schmieriges Barytsalz aus; die davon abfiltrirte Lösung

enthält einen Theil des entstandenen glycerinphosphorsauren Baryts (ein anderer Theil ist in dem Niederschlag enthalten) und Cholin. Entfernt man den freien Baryt durch Kohlensäure, dampft hierauf ein und zieht den Rückstand mit Weingeist aus, so löst das salzsaure Cholin sich auf und wird durch Platinchlorid aus der Lösung in gelben Flocken gefällt, die sich leicht mit Weingeist auswaschen lassen. Durch Umkrystallisiren aus Wasser erhält man es in orangegelben Prismen, die öfters tafelförmig ausgebildet sind und mit dem aus der Galle dargestellten Cholinplatinchlorid durchaus übereinstimmen. Die wässerige Lösung des Salzes scheidet beim Verdunsten bis auf den letzten Tropfen dieselben Krystalle aus, so dafs hierbei kein Gemenge zweier Basen vorhanden ist. Eine Platinbestimmung bewies noch weiter die Identität mit dem Cholinplatinchlorid.

0,4845 Grm. des Platindoppelsalzes hinterliefsen beim Glühen 31,68 pC. Platin.

Die Formel $\text{Є}_5H_{14}N\Theta Cl, PtCl_2$ verlangt 31,98 pC. Platin.

Zur Nachweisung der Glycerinphosphorsäure löste ich den bei der Behandlung mit Weingeist ungelöst gebliebenen Theil wieder in Wasser auf, fällte den Baryt mit Schwefelsäure aus, sättigte mit kohlensaurem Kalk und erhielt somit glycerinphosphorsauren Kalk neben etwas Gyps in Lösung; die Schwefelsäure wurde mit Chlorbaryum genau ausgefällt und das Filtrat kochend eingeengt. Es schieden sich hierbei aus der kochenden Flüssigkeit Krystallnadeln von glycerinphosphorsaurem Kalk ab, die mit Weingeist abgewaschen wurden. Nach dem Trocknen bei 110° erhielt ich von 0,1747 Grm. Substanz 0,1047 Grm. pyrophosphorsauren Kalk oder 59,93 pC. Nach der Formel $\text{Є}_3H_7\Theta_6PCa_2$ giebt der glycerinphosphorsaure Kalk 60,47 pC. pyrophosphorsauren Kalk.

Die bei der Behandlung mit Barytwasser unlöslich abgeschiedenen Barytsalze wurden durch Kochen mit Salzsäure zersetzt. Es schied sich hierbei eine in der Wärme flüssige, in der Kälte theilweis erstarrende Schichte ab, die mit Wasser gewaschen wurde. Die Lösung enthielt viel Chlorbaryum, aber auch Glycerinphosphorsäure, die beim Eindampfen der sauren Flüssigkeit theilweise zu Glycerin und Phosphorsäure sich zersetzte. Die fetten Säuren lösten sich in Ammoniak auf und wurden durch Fällen mit Bleizuckerlösung in Bleisalze verwandelt. Aether entzog diesem Niederschlag eine nicht unbedeutende Menge von ölsaurem Bleioxyd. Ich habe die Oelsäure daraus nach dem bekannten Verfahren, durch Umkrystallisiren ihres Barytsalzes aus kochendem Weingeist und Zersetzung des reinen Barytsalzes mit Salzsäure, dargestellt. Sie war farblos, flüssig, erstarrte in Eiswasser vollständig, verwandelte sich durch salpetrige Säure in eine bei gewöhnlicher Temperatur starre, mit der Elaïdinsäure genau übereinstimmende Säure. Das aus Weingeist umkrystallisirte Barytsalz zeigte endlich den Baryumgehalt des ölsauren Baryts.

0,2730 Grm. gaben 0,0920 schwefelsauren Baryt oder 19,77 pC. Baryum. Der ölsaure Baryt enthält nach der Formel $\Theta_{18}H_{33}Ba\Theta_2$ berechnet 19,6 pC. Baryum.

Das in Aether unlösliche Bleisalz wurde mit Salzsäure zersetzt; die fetten Säuren, aus heifsem Weingeist umkrystallisirt, wurden in glänzenden weifsen Blättchen erhalten. Der Schmelzpunkt der zweimal umkrystallisirten Säure war $56^0,7$.

0,1922 Grm. derselben gaben 0,5290 Kohlensäure und 0,2180 Wasser.

Die Zusammensetzung stimmt daher fast genau mit der der Margarinsäure überein.

	Berechnet		Gefunden
C_{16}	192	75,0	75,07
H_{32}	32	12,5	12,60
O_{2}	32	12,5	—
	256	100,0.	

Obgleich die Menge der fetten Säure, die ich aus Lecithin dargestellt hatte, nicht bedeutend war, versuchte ich sie nach dem Verfahren von Heintz durch fractionirte Fällung mit essigsaurer Magnesia in verschiedenartige Säuren zu zerlegen. Der erste Niederschlag gab eine Säure von 55°,5 Schmelzpunkt, der letzte Niederschlag enthielt eine Säure von dem Schmelzpunkt 56°,6. Die geschmolzene Säure erstarrte beim Erkalten in feinen Nadeln.

Es ist hiernach wahrscheinlich, dafs sie ein Gemenge von viel Margarinsäure und wenig Stearinsäure ist, wenn man nicht etwa annehmen will, dafs mehrere Säuren von der Zusammensetzung der Margarinsäure, die durch ihre Schmelzpunkte sich unterscheiden, existiren.

Jedenfalls enthält das Lecithin zum Theil die Bestandtheile der in dem Thierorganismus vorkommenden Fette, und so wie es zahllose Mischungen von Fetten giebt, so werden auch vielfache *Lecithine* existiren, welche die verschiedenen Fettsäureradicale und das der Oelsäure (oder Oelsäuren) in mannigfaltigem Verhältnifs gemischt enthalten.

Diakonow giebt dem Lecithin die Formel $C_{44}H_{90}NPO_{9}$ + aq. und nimmt an, dafs bei seiner Zersetzung nur Stearinsäure auftrete, was bei dem von mir untersuchten Lecithin bei wiederholten Darstellungen niemals der Fall war. Ich erhielt stets wesentliche Mengen von Oelsäure und leichter als Stearinsäure schmelzbare fette Säuren. Eben so haben schon früher Fremy, Gobley u. A. stets das Auftreten von Oelsäure bei der Zersetzung des Lecithins beobachtet.

Die Analyse des Platindoppelsalzes und der Chlorcadmiumverbindung konnte unter diesen Umständen nicht wohl zur einer ganz bestimmten Formel führen, da sie ohne Zweifel Gemenge verschiedener, obgleich ähnlicher Körper sind. Trotzdem konnte sie doch im Allgemeinen zur Erkenntnifs des Lecithins beitragen und ich habe daher mehrere Analysen, mit Substanz von verschiedener Bereitung, ausgeführt.

Analyse des im Vacuum getrockneten Platindoppelsalzes des Lecithins.

I a. 0,723 Grm. Substanz gaben 0,0668 Platin und 0,0920 $2MgO.PO_5$.

b. 0,3254 Grm. gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,6201 Kohlensäure und 0,253 Wasser.

c. 0,7570 Grm. gaben mit alkoholischer chlorfreier Kalilauge eingedunstet und geglüht 0,2900 Chlorsilber *).

II a. 0,3034 Grm. gaben 0,2435 Wasser und 0,5810 Kohlensäure.

b. 0,7125 Grm. gaben 0,0830 $2MgO.PO_5$.

III. 0,7084 Grm. gaben 0,0702 Platin.

Die Analysen stimmen annähernd mit der Formel $\mathrm{C_{42}H_{83}NPO_8Cl.PtCl_2}$, deren Herleitung aus den Zersetzungsproducten unten entwickelt ist :

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.	Gefunden III.
C_{42}	51,2	51,93	52,2	—
H_{83}	8,6	8,63	8,9	—
N	1,5	—	—	—
P	3,2	3,55	3,2	—
Pt	10,2	9,23	—	9,9
Cl_3	11,3	9,5	—	—
O_8	—	—	—	—

Die Analyse der im Vacuum getrockneten Cadmiumverbindung führte zu folgenden Resultaten :

I a. 0,703 Grm. gaben 0,2565 Chlorsilber.

b. 0,689 Grm. gaben 0,2540 Chlorsilber und 0,1030 Cadmiumoxyd.

*) Die Chlorbestimmung ergab einen kleinen Verlust.

c. 0,6925 Grm. gaben 0,1040 Cadmiumoxyd.

d. 0,2953 Grm. gaben 0,5495 Kohlensäure und 0,2230 Wasser.

e. 0,3040 Grm. gaben 0,5670 Kohlensäure und 0,231 Wasser.

II. 0,8390 Grm. gaben 0,1640 Schwefelcadmium.

Die Analysen stimmen unter sich gut überein, aber die zweite Darstellung zeigt einen ansehnlich höheren Cadmiumgehalt als die erste :

	I.					II.
	a.	b.	c.	d.	e.	
Kohlenstoff	—	—	—	50,75	50,85	—
Wasserstoff	—	—	—	8,38	8,44	—
Cadmium	—	13,07	13,14	—	—	15,20
Chlor	9,03	9,11	—	—	—	—

Das Verhältnifs zwischen Cadmium und Chlor ist das ihrer Aequivalente, dagegen scheint die mit dem Lecithin verbundene Menge von Chlorcadmium wechselnd. Zieht man daher die dem gefundenen Cadmiumgehalt (13,1 pC.) entsprechende Menge von Chlorcadmium (21,4 pC.) ab, so erhält man für die Zusammensetzung des Lecithins im Mittel der Analysen, nahe übereinstimmend mit der Formel $\Theta_{42}H_{84}NP\Theta_9$:

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	64,8	64,6
Wasserstoff	10,8	10,7.

Diakonow fand in dem Lecithin 64,27 pC. Kohlenstoff, 11,4 pC. Wasserstoff, 1,8 pC. Stickstoff, 3,8 pC. Phosphor.

Die Formel $\Theta_{42}H_{84}NP\Theta_9$ leitet sich aus den Spatungsproducten in folgender Weise ab :

$$\Theta_3H_9P\Theta_6 + \Theta_5H_{15}N\Theta_2 + \Theta_{18}H_{34}\Theta_2 + \Theta_{16}H_{32}\Theta_2 - 3\,H_2\Theta = \Theta_{42}H_{84}NP\Theta_9$$

Glycerinphosphorsäure	Cholin	Oelsäure	Margarinsäure		Lecithin.

Das Lecithin vereinigt sich nach Art der organischen Basen mit Chlorplatinwasserstoffsäure so wie mit Cadmiumchlorid, doch scheint es auch zugleich Verbindungen mit

Metalloxyden zu bilden, jedenfalls mit Silberoxyd. Versetzt man eine ätherweingeistige Lösung von Lecithin mit alkoholischer Kalilauge, so entsteht ein krystallinischer Niederschlag, der organische Substanz enthält, aber nicht näher untersucht wurde, vermuthlich aber die Kaliumverbindung des Lecithins ist. Das Lecithin ist daher zugleich eine Base, eine Säure und ein Fett.

Dafs ein Körper gleichzeitig eine Säure und eine Base sein kann, ist den Chemikern längst bekannt, und das Glycocoll kann als ein derartiger genau bekannter Körper bezeichnet werden. Die nähere Constitution desselben giebt uns zugleich die Erklärung dieser zunächst auffallenden Erscheinung. Die Structurformel des Glycocolls $NH_2 . ӨH_2 . ӨΘ . ΘH$ zeigt, dafs an dem einen Ende der kettenförmig gereihten Atomgruppen NH_2, die Ursache der basischen Eigenschaften, sowie am anderen Ende das Glied $ӨΘ . ΘH$, der gemeinsame Bestandtheil der normalen organischen Säure sich befindet. Der Wasserstoff des letzteren Gliedes ist durch Metalle leicht vertretbar, und eben so kann der Stickstoff im Amid noch HCl oder überhaupt 1 Aeq. Säure binden. Es ist nun von vornherein wahrscheinlich, dafs durch die Einführung von Metallen an der Stelle des Wasserstoffs in dem sauren Theil die Fähigkeit von NH_2, mit HCl oder anderen Säuren sich zu vereinigen, nicht aufgehoben wird, und mithin das Glycocoll sich gleichzeitig mit Base und Säure, d. h. mit Salzen vereinigen kann. Solche Verbindungen sind längst bekannt, nur wurden sie seither als Additionsproducte betrachtet, das Metallsalz somit als durch schwache Affinitäten ähnlich wie das Krystallwasser gebunden angesehen. In der Verbindung $Ө_2H_5NΘ_2 + KCl$ oder $Ө_2H_5NΘ_2 + KNΘ_3$ nehme ich dagegen an, dafs eine Trennung des Metalls von der Säure oder deren Radical stattgefunden hat, indem ich ihre Constitutionsformel schreibe :

$$\begin{array}{l} CH_2.NH_2.HCl \\ | \\ CO.OK \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{l} CH_2.NH_2.NO_3H \\ | \\ CO.OK. \end{array}$$

Die einfache Consequenz führt uns hiernach zu der Annahme, dafs der saure Theil des Glycocolls mit dem basischen Theil desselben sich wird vereinigen können, so dafs das freie Glycocoll die Structurformel $\left.\begin{array}{l} CH_2.NH_2 \\ | \\ CO.OH \end{array}\right\}$ erhält.

Es beruht hierauf vielleicht die Eigenschaft derartiger Verbindungen, weder sauer noch alkalisch zu reagiren. Das Taurin ist z. B. eine entschiedene Sulfosäure, ohne jedoch im Geringsten sauer zu reagiren; ich nehme nun an, dafs die Säure am einen Ende mit der Base des anderen Endes verbunden und dadurch die saure Reaction aufgehoben ist:

$$\left.\begin{array}{l} CH_2 - NH_2 \\ | \\ CH_2 - SO_3H \end{array}\right\}$$

Taurin.

Die Structurformel des Cholins läfst sich aus dem Versuche von Baeyer, entschiedener noch aus der Synthese desselben durch Wurtz ableiten:

$$\begin{array}{l} CH_2.OH \\ | \\ CH_2.N(CH_3)_3.OH. \end{array}$$

Es ist also einerseits Ammoniumbase, andererseits Alkohol. Das sogenannte salzsaure Cholin erhält daher die Formel:

$$\begin{array}{l} CH_2.OH \\ | \\ CH_2.N(CH_3)_3Cl. \end{array}$$

Aber auch das zweite Atom Hydroxyl läfst sich durch Säureradicale ersetzen. Baeyer erhielt durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure die Verbindung:

$$\begin{array}{l} CH_2.J \\ | \\ CH_2.N(CH_3)_3.J, \end{array}$$

welche einerseits ein Ammoniumjodid, andererseits eine Aetherart ist.

Analoge Körper sind von Hofmann durch Einwirkung von Aethylenbromid auf Trimethylamin oder Triäthylamin erhalten worden, z. B.:

$$\begin{array}{l} CH_2 . Br \\ | \\ CH_2 . N(CH_3)_3Br. \end{array}$$

Durch Behandlung mit Silberoxyd und Wasser entzieht man diesen Verbindungen 2 At. Brom- oder Jodwasserstoff, während nur 1 Mol. Wasser eintritt, so dafs eine Base

$$\begin{array}{l} CH_2 \\ \| \\ CH . N(CH_3)_3 . \Theta H \end{array}$$

entsteht, deren Goldchloriddoppelsalz $C_5H_{12}NCl . AuCl_3$ von Baeyer analysirt wurde. Man kann hierbei etwa annehmen, dafs das Silberoxyd ähnlich wie auf Aethyljodid einwirkt, indem zunächst zwei Atome Jod durch Θ ersetzt werden:

$$\begin{matrix} C_2H_5J \\ C_2H_5J \end{matrix} + Ag_2\Theta = \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\}\Theta + 2\,AgJ$$

$$\begin{array}{l} CH_2J \\ | \\ CH_2N(CH_3)_3J \end{array} + Ag_2\Theta = \left.\begin{array}{l} CH_2 \\ | \\ CH_2N(CH_3)_3 \end{array}\right\}\Theta.$$

Letztere Verbindung würde übrigens sogleich in das Ammoniumoxydhydrat übergehen.

Das Cholin ist also einerseits Base, andererseits Alkohol und geht nach Art der Alkohole Verbindungen mit Säuren ein. Eine solche Verbindung mit Glycerinphosphorsäure ist in dem Lecithin enthalten, nur sind noch zwei Wasserstoffatome des Glycerins durch Radicale der fetten Säuren und der Oelsäure vertreten, so dafs man zu folgender Structurformel des Lecithins gelangt (beispielsweise wählen wir die Radicale der Margarinsäure und Oelsäure):

$$\begin{array}{l} CH_2\text{-}\Theta\text{-}P\Theta\left\{\begin{array}{l}\Theta\text{-}C_3H_5\left\{\begin{array}{l}\Theta . C_{16}H_{31}\Theta \\ \Theta . C_{18}H_{33}\Theta\end{array}\right. \\ \Theta H\end{array}\right. \\ | \\ CH_2\text{-}N(CH_3)_3 . \Theta H, \end{array}$$

welche die Reste des Cholins, der Glycerinphosphorsäure

$$P\Theta\begin{cases}\Theta H\\ \Theta H\end{cases}$$
$$\Theta\text{-}\bar{C}_3H_5\begin{cases}\Theta H\\ \Theta H\end{cases},$$

der Margarinsäure $\bar{C}_{16}H_{31}\Theta . \Theta H$ und der Oelsäure $\bar{C}_{18}H_{33}\Theta . \Theta H$ enthält.

Nach dieser Formel erklärt es sich, wie das Lecithin eine Base, eine Säure und ein Fett sein kann. Ob auch hier der saure Theil durch den basischen gebunden ist (was unter Austreten von $H_2\Theta$ geschehen müfste), ist zur Zeit nicht zu bestimmen.

Das verbreitete Vorkommen des Lecithins in dem Thierorganismus, namentlich in Begleitung von Fetten, wie im Gehirn, dem Eidotter, der Galle läfst eine grofse Bedeutung desselben für den Lebensprocefs und eine nahe Beziehung desselben zur Fettbildung vermuthen.

Ueber eine neue Bildungsweise und die Constitution der Sulfosäuren;

von *Demselben.*

Man kennt zwei allgemeine Bildungsweisen der Sulfosäuren: nämlich die Oxydation der Sulfhydrate der Alkoholradicale und die Behandlung organischer Körper (Kohlenwasserstoffe, Säuren und Alkohole) mit Schwefelsäure (wasserfreier oder concentrirter Säure). Es ist längst bekannt, dafs diese Sulfosäuren beim Erhitzen mit Kalihydrat schwefligsaures Kali liefern, und ich vermuthete daher, dafs auch die umgekehrte Reaction sich ausführen lassen werde, dafs nämlich aus schwefligsauren Alkalien durch Einwirkung organischer Körper Sulfosäuren entstehen würden. Die ersten

Versuche in dieser Richtung liefs ich im Jahr 1865 durch Herrn Dr. Bender ausführen, dem es auch leicht gelang, durch Erhitzen von schwefligsaurem Kali mit Aethyljodid Sulfäthylsäure darzustellen. Etwa gleichzeitig stellte Herr Dr. Collmann aus Methyljodid die *Sulfomethylsäure* dar und beide dehnten hierauf ihre Versuche auf die zweiwerthigen Alkoholradicale, die Säureradicale, Oxychloride und andere Verbindungen aus. Die Resultate der Versuche legten sie in ihren Dissertationen *) nieder. Dr. Schäuffelen bearbeitete in meinem Laboratorium die Bildungsweisen der Sulfosäuren dreiwerthiger Alkoholradicale; seine Resultate finden sich im Folgenden beschrieben. Dr. Städel untersuchte die Einwirkung schwefligsaurer Alkalien auf Aethylidenchlorid; ich selbst habe die Umsetzungen zwischen Chloroform und Jodoform und schwefligsauren Alkalien näher studirt. Im Allgemeinen zeigte sich hierbei die gröfste Uebereinstimmung; die mit Kohlenstoff verbundenen Chlor-, Brom- oder Jodatome werden durch eine äquivalente Menge des Restes SO_3K ersetzt, wie z. B. folgende Gleichungen zeigen :

$$CH_3 . J \quad + \quad K . SO_3K \quad = \quad CH_3 . SO_3K \quad + \quad KJ$$

Methyljodid — schwefligs. Kali — sulfomethyls. Kali

$$C_2H_4Br_2 \quad + \quad 2(K . SO_3K) \quad = \quad C_2H_4(SO_3K)_2 \quad + \quad 2KBr$$

Methylenbromid — disulfoäthylens. Kali

$$C_3H_5Cl_3 \quad + \quad 3(K . SO_3K) \quad = \quad C_3H_5(SO_3K)_3 \quad + \quad 3KCl$$

Trichlorhydrin — trisufoglyceryls. Kali.

Dieselben Umsetzungen treten ein bei Oxychloriden oder den Verbindungen chlor- oder bromhaltiger Alkoholradicale mit Carboxyl (CO_2H), wie folgende Beispiele zeigen :

---

*) Bender, über eine neue Bildungsweise der ätherschwefligsauren Salze, Tübingen 1866. Collmann, über eine neue Darstellungsweise der Methyldithionsäure, Tübingen 1866.

$$\Theta_2H_4\begin{cases}\Theta H\\ Cl\end{cases} + K.S\Theta_3K = \Theta_2H_4\begin{cases}\Theta H\\ S\Theta_3K\end{cases} + KCl$$

salzs. Aethylenoxyd — isäthions. Kali

$$\Theta H_2Cl.\Theta\Theta_2K + K.S\Theta_3K. = \Theta H_2\begin{cases}S\Theta_3K\\ \Theta\Theta_2K\end{cases} + K\Theta l$$

chloressigs. Kali — sulfoessigs. Kali.

Nicht immer ist indessen die Umsetzung so einfach, wie in obigen Fällen. Das Chloroform z. B. giebt sehr verschiedenartige Producte bei dem Erhitzen mit schwefligsauren Alkalien. Die gegenseitige Einwirkung findet erst in hoher Temperatur und sehr langsam statt.

Ich erhitzte Chloroform mit einer ziemlich concentrirten Lösung von schwefligsaurem Kali auf 180° 12 bis 24 Stunden lang, bis sämmtliches Chloroform verschwunden war. Beim Oeffnen der abgekühlten Röhre entwich in nicht sehr grofser Menge ein mit grüngesäumter Flamme brennendes Gas, offenbar Methylchlorid, und öfters schieden sich beim starken Abkühlen farblose harte Krystalle aus, die, wie die Untersuchung zeigte, aus *disulfomethylensaurem Kali* bestanden. Ihre wässerige Lösung gab nämlich mit Chlorbaryum ein in silberglänzenden Blättchen sich abscheidendes Barytsalz, dessen Eigenschaften mit dem des s. g. methionsauren Baryts vollkommen übereinstimmten. Die Bestimmung des Wasser- und Baryumgehalts stimmten denn auch mit den früher*) von mir für den methionsauren Baryt gefundenen Werthen überein.

0,564 Grm. lufttrockenes Barytsalz verloren bei 150° getrocknet 0,0590 Wasser, oder 10,46 pC.

0,2620 Grm. bei 150° getrocknetes Salz gaben 0,1975 schwefelsauren Baryt, oder 44,43 pC. Baryum.

Der methionsaure Baryt $\Theta H_2Ba_2S_2\Theta_8 + 2\,H_2\Theta$ enthält noch 10,37 pC. Wasser und 44,05 pC. Baryum.

Die Entstehung der Disulfomethylensäure aus Chloroform erklärt sich, wie mir scheint, am Einfachsten durch die An-

*) Diese Annalen C, 199.

nahme, dafs das Choroform durch die schweflige Säure zunächst zu Methylenbichlorid CH_2Cl_2 reducirt wurde, welches sich hierauf mit dem schwefligsauren Kali nach der Gleichung

$$CH_2Cl_2 + 2\,KSO_3K = CH_2(SO_3K)_2 + 2\,KCl$$

umsetzte.

Ich erhielt nicht immer diese schwerlöslichen Krystalle von disulfomethylensaurem Kali; in der Regel waren nur leicht lösliche Kalisalze entstanden. Die Lösung wurde daher zur Trockne verdunstet, der Rückstand mit kochendem Weingeist ausgezogen, wobei schwefelsaures Kali, schwefligsaures Kali und das Chlorkalium gröfstentheils hinterblieben. Da es übrigens nicht möglich war, das Chlorkalium von den Kalisalzen der Sulfosäuren vollständig zu trennen, verdampfte ich die alkoholische Lösung und trieb durch Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure die Salzsäure aus, zog den Rückstand mit Weingeist aus, welcher die freien Sulfosäuren leicht aufnahm, kochte die Lösung zur Zerstörung etwa entstandener Aetherschwefelsäure mit Wasser und neutralisirte mit kohlensaurem Baryt. Die beim Eindampfen der Lösung sich abscheidenden Krystalle waren nicht homogen, sondern ein Gemenge von wenigstens zwei Salzen, die ich nicht von einander zu trennen vermochte. Das bei 130^0 getrocknete Gemenge enthielt 33,2 pC. Baryum und 20,1 pC. Chlor, wonach es ein Gemenge von sulfobichlormethylsaurem Baryt mit sulfomethylsaurem Baryt oder auch mit sulfochlormethylsaurem Baryt sein könnte.

Ich versuchte die Zersetzung des Chloroforms durch neutrales schwefligsaures Natron, und erhielt ganz ähnliche Resultate, wie mit schwefligsaurem Kali. Das durch wiederholtes Umkrystallisiren aus kochendem Weingeist von Chlornatrium befreite Natronsalz gab nach dem Trocknen bei 130^0 14,66 pC. Natrium. Da nun der Natriumgehalt der hier in Betracht kommenden Salze, nämlich

von	$CH_3 . SO_3Na$	19,5 pC.
„	$CH_2Cl . SO_3Na$	15,1 „
„	$CHCl_2 . SO_3Na$	12,3 „ .

beträgt, so mufs jedenfalls letzteres Salz vorhanden sein; es ist aber fraglich, ob ersteres oder das mittlere der drei Salze ihm beigemengt ist.

Indem ich den in Weingeist leichter löslichen Theil des Gemenges von dem schwerer löslichen Theil durch wiederholte Behandlung mit Weingeist trennte, erhielt ich ein Natronsalz, worin die Chlorbestimmung 10,3 pC. Chlor ergab. Da nun das Salz

$CH_2Cl . SO_3Na$	23,4 pC. Chlor
$CHCl_2 . SO_3Na$	38,1 „ „

enthält, so mufs hier jedenfalls die chlorfreie Sulfomethylsäure vorhanden gewesen sein, während es unbestimmt bleibt, ob überhaupt sulfochlormethylsaures Natron beigemengt war. Dafs ersteres Salz jedenfalls vorhanden sein mufste, liefs sich auch schon wegen der Entstehung von Methylchlorid erwarten.

Die Bildung der Sulfodichlormethylsäure erklärt sich nach folgender Gleichung :

$$CHCl_3 + KSO_3K = CHCl_2 . SO_3K + KCl.$$

Aufser den angegebenen Säuren liefs sich noch die Bildung von *Trisulfomethenylsäure* $CH(SO_3H)_3$ erwarten; doch habe ich eine solche Säure unter den Producten nicht finden können.

Das Jodoform wird viel leichter als das Chloroform von schwefligsauren Alkalien angegriffen. Nach dem Erkalten der auf 150° erhitzten Röhre schieden sich farblose Krystalle ab, die als disulfomethylensaures Kali sich erwiesen. Ich habe sie in das characteristische Barytsalz verwandelt und durch die Analyse die Identität desselben mit methionsaurem Baryt nachgewiesen. Es ist bekannt, wie leicht das Jodoform durch Reductionsmittel in *Methylenjodid* CH_2J_2 verwandelt wird.

Beim Erhitzen von Vierfach-Chlorkohlenstoff mit schwefligsauren Alkalien auf 160 bis 180° findet eine langsame Einwirkung statt. Beim Erkalten schieden sich schöne Krystalle von schwefelsaurem Kali aus (sowie etwas Schwefel). Aus der Röhre entwich beim Oeffnen ein heftiger Strom von Kohlensäure und die stark sauer reagirende Lösung enthielt nur wenig Sulfosäure. Offenbar hatte sich ein grofser Theil des Chlorkohlenstoffs in Kohlensäure und Salzsäure zerlegt : $CCl_4 + 2 H_2O = CO_2 + 4 HCl$; ein anderer war durch die schweflige Säure reducirt worden und hatte dadurch Schwefelsäure und chlorärmere Kohlenstoffverbindungen gebildet, die sich zum Theil in Sulfosäuren umsetzten.

Das *Cyanjodid* CNJ erleidet durch schwefligsaure Alkalien eine ganz andere Zersetzung, als die oben beschriebenen; unter lebhafter Erwärmung löst es sich sogleich darin auf und beim Abkühlen scheiden sich Krystalle von schwefelsaurem Kali aus, während die Flüssigkeit Blausäure und Jodwasserstoffsäure enthält. Die Umsetzung erfolgt hier nach der Gleichung :

$$CNJ + K_2SO_3 + H_2O = K_2SO_4 + CNH + JH.$$

Es scheint diefs dafür zu sprechen, dafs in dem Jodcyan das Jod nicht mit dem Kohlenstoffatom, sondern mit dem Stickstoffatom direct verbunden ist, insofern die mit Kohlenstoff verbundenen Chlor-, Brom- oder Jodatome, wie oben angeführt, im Allgemeinen gegen den Rest SO_3K sich austauschen. Das Verhalten der Cyanverbindungen zeigt übrigens so häufig Abweichungen von den anderen Kohlenstoffverbindungen, dafs obiger Versuch die Frage noch keineswegs entscheidet.

Die hier mitgetheilte Entstehungsweise der Sulfosäuren von so allgemeiner Anwendbarkeit wird zur Entdeckung zahlreicher neuer Verbindungen führen; sie giebt aber auch Aufschlufs über die Constitution dieser Säuren. Wenn man

bedenkt, dafs dieselben Säuren durch Oxydation der Sulfhydrate der Alkoholradicale und auch durch Behandlung der Chloride (Bromide, Jodide) derselben Alkoholradicale mit schwefligsauren Alkalien entstehen, so unterliegt es keinem Zweifel, dafs sie den Rest $SO_2 . OH$ (einmal oder mehrmal) mit organischen Radicalen durch Vermittelung des Schwefelatoms gebunden enthalten :

$CH_3 . SH$	geht über in	$CH_3 . SO_2 . OH$
$CH_3 . Cl$	„ „ „	$CH_3 . SO_2 . OH$
$C_2H_4(SH)_2$	„ „ „	$C_2H_4 . (SO_2 . OH)_2$
$C_2H_4Br_2$	„ „ „	$C_2H_4 . (SO_2 . OH)_2$.

Von der Sulfäthylsäure verschieden, aber mit ihr isomer, ist die äthylätherschweflige Säure, welche beim Kochen mit Wasser, wie die Aethersäuren im Allgemeinen, in schweflige Säure und Weingeist zerfällt, zum Theil aber auch in Sulfäthylsäure durch Umlagerung ihrer Atome sich verwandelt. Es unterliegt wohl keinem Zweifel, dafs sie ähnlich wie die anderen Aethersäuren das Alkoholradical nur vermittelst Sauerstoff mit dem Säureradical verbunden enthält, so dafs ihre Constitution durch die Formel $C_2H_5-O-SO-OH$ ausgedrückt wird, welche der Formel der Aetherschwefelsäure $C_2H_5-O-SO_2-OH$ analog ist.

Ueber eine neue Bildungsweise der Sulfoäthylsäure und Disulfoäthylensäure;

von Dr. *Karl Bender* *).

Eine concentrirte Lösung von neutralem schwefligsaurem Natron wurde mit Jodäthyl in zugeschmolzenen Röhren etwa

*) Auszug aus Dessen Inaugural-Dissertation, Tübingen 1866.

drei Stunden auf 130 bis 150° erhitzt, worauf nach dem Erkalten das Jodäthyl verschwunden war. Die Flüssigkeit war vollkommen farblos und beim Oeffnen zeigte sich kein Druck in der Röhre. Die Flüssigkeit wurde eingedampft, der Rückstand mit kochendem Weingeist behandelt, und die beim Erkalten sich abscheidenden Krystalle wiederholt aus kochendem Weingeist umkrystallisirt. Ich erhielt so farblose seideglänzende Krystallnadeln, die neben dem Natronsalz einer Sulfosäure beträchtliche Mengen von Jodnatrium enthielten, das durch Krystallisation sich nicht entfernen liefs.

Das Salz ist wasserfrei und erträgt eine sehr hohe Temperatur ohne Zersetzung. In Wasser, so wie in Alkohol löst es sich leicht auf.

Die Analyse des Salzes ergab folgende Resultate :

0,3631 Grm. Substanz gaben mit chromsaurem Bleioxyd unter Vorlage von metallischem Kupfer verbrannt 0,1900 Kohlensäure und 0,1170 Wasser *).

0,1965 Grm. Substanz gaben 0,0990 schwefelsaures Natron.

0,2088 Grm. Substanz gaben 0,0710 Jodsilber.

0,2166 Grm. Substanz gaben nach dem Schmelzen mit Kalihydrat und Salpeter 0,3100 schwefelsauren Baryt.

Die Analysen führen zur Formel $4\ C_2H_5SO_3Na + NaJ$, wie folgende Zusammenstellung zeigt :

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	14,2	14,3
Wasserstoff	3,0	3,5
Schwefel	18,9	19,6
Natrium	16,9	16,3
Jod	18,7	18,4
Sauerstoff	28,3	—
	100,0.	

Bei Anwendung von neutralem schwefligsaurem Kali erhielt ich auch eine Verbindung von sulfoäthylsaurem Kali mit

*) Es ging etwas Jod in die Chlorcalciumröhre über.

Jodkalium in farblosen Krystallblättern, welche sich unverändert aus Weingeist umkrystallisiren liefsen. Die Jodbestimmung derselben ergab 16,78 pC. Jod, übereinstimmend mit der Formel 4 $C_2H_5SO_3K$ + KJ, welche 16,74 pC. Jod verlangt.

Zur Entfernung des Jods wurde die Lösung des Salzes mit salpetersaurem Bleioxyd versetzt, die vom Jodblei abfiltrirte Lösung mit Schwefelwasserstoff behandelt, das Schwefelblei abfiltrirt und die Lösung zur Trockne verdunstet. Kochender Weingeist zog aus dem Rückstand das sulfäthylsaure Natron aus und ich erhielt es beim Erkalten in farblosen Blättern oder Schüppchen. Durch Vergleichung mit dem Natronsalz der aus Zweifach-Schwefeläthyl durch Behandlung mit Salpetersäure dargestellten Säure überzeugte ich mich von der völligen Uebereinstimmung derselben.

Namentlich stellte ich durch Zusammenbringen mit Jodnatrium ein Doppelsalz dar, welches nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Weingeist in seideglänzenden farblosen Krystallen erhalten wurde, die bei der Analyse 18,3 pC. Jod gaben, wie das oben erwähnte Salz.

Ich verwandelte das Natronsalz der von mir aus Aethyljodid dargestellten Sulfosäure in das Barytsalz, indem ich es mit Schwefelsäure zur Trockne verdampfte, den Rückstand mit Weingeist auszog und nach dem Kochen mit Wasser mit kohlensaurem Baryt sättigte.

Ich erhielt es in schönen rhombischen Tafeln krystallisirt.

2,1703 Grm. derselben verloren bei 160° 0,1714 Wasser, oder 8,9 pC.

0,5622 Grm. des trockenen Barytsalzes gaben 0,3724 schwefelsauren Baryt, entsprechend 38,94 pC. Baryum.

Die Formel $C_2H_5 . SO_3Ba$ verlangt 38,59 pC. Baryum.

Das krystallisirte Salz enthält hiernach 1 Mol. Krystallwasser (berechnet 9,2 pC.). L ö w i g und W e i d m a n n fanden darin 5,19 pC. Wasser, K o p p 5,49 pC.

Disulfoäthylensäure.

Hofmann und Buckton erhielten bekanntlich diese von ihnen als Disulfätholsäure bezeichnete Säure aus Propionamid und Schwefelsäureanhydrid; sie wurde später von Werner, Buff und Husemann aus Schwefeläthylenverbindungen durch Salpetersäure erhalten.

Ich stellte das Natronsalz dieser Säure durch Erhitzen von Aethylenbromid mit einer concentrirten Lösung von schwefligsaurem Natron auf 130 bis 150° dar. Die Umsetzung erfolgt hier nach der Gleichung:

$$\Theta_2H_4Br_2 + 2\,NaS\Theta_3Na = \Theta_2H_4\,.\,(S\Theta_3Na)_2 + 2\,NaBr.$$

Die Reaction erfolgt leicht, und es ist nicht gerade nothwendig in verschlossenen Gefäfsen zu operiren, sondern man kann auch das Aethylenbromid mit einer Lösung von schwefligsaurem Natron oder Kali in einem geeigneten Apparat, der das Zurückfliefsen des noch unveränderten Aethylenbromids gestattet, einige Stunden lang kochen.

Das von mir erhaltene Natronsalz bildete farblose durchsichtige Krystalle des ein- und eingliedrigen Krystallsystems. Herr Prof. Reusch hatte die Güte, die Messung der Krystalle vorzunehmen, welche das Verhältnifs der Achsenlängen

$$a : b : c = 1{,}21 : 1 : 0{,}47$$

und die Achsenwinkel:

$$a, b = 88^0 50{,}4'$$
$$a, c = 89^0 50{,}6'$$
$$b, c = 88^0 11{,}2'$$

ergaben.

Eine der optischen Achsen fällt mit der Achse c zusammen, die andere liegt in der Ebene bc und bildet mit der ersten optischen Achse einen Winkel von 102°.

Die Krystalle verwittern leicht in trockener Luft. In Wasser sind sie nicht sehr leicht löslich, in Weingeist unlöslich.

Analyse. 2,1612 Grm. verloren bei 140° 1,8728 Wasser.

0,4889 Grm. der trockenen Substanz gaben 0,2966 schwefelsaures Natron.

0,2072 Grm. gaben nach dem Schmelzen mit Salpeter und Kalihydrat 0,4119 schwefelsauren Baryt.

Diese Bestimmungen führen zu der Formel für das trockene Salz

$$C_2H_4Na_2S_2O_6.$$

	Berechnet	Gefunden
Na	19,65	19,65
S	27,35	27,35.

Das Salz enthält ferner 2 Mol. Krystallwasser (berechnet 13,33 pC., gefunden 13,4 pC.).

Husemann hat ein disulfoäthylensaures Natron beschrieben, welches $2^1/_2$ Mol. Krystallwasser enthalten und „Achtflächner des orthorhombischen Systems“ bilden soll. Ich halte trotz der Abweichung in den Angaben dieses Salz für identisch mit dem von mir dargestellten, da Husemann keine Krystallmessungen anführt, und ich stets, auch bei wiederholten Krystallisationen, dasselbe Salz erhielt.

Das disulfoäthylensaure Natron wird durch selbst concentrirte Schwefelsäure kaum spurenweise zersetzt. Fügt man nach dem Erhitzen Weingeist zu, so löst sich nur sehr wenig Disulfoäthylensäure, dagegen fast sämmtliche Schwefelsäure wieder auf. Durch doppelte Umsetzung stellte ich mir das Barytsalz und aus diesem durch Behandlung mit Schwefelsäure die Disulfoäthylensäure dar. Sie bildet leicht lösliche Krystallschuppen. Erhitzt man sie mit concentrirter Jodwasserstoffsäure, so erhält man je nach der Menge der letzteren schweflige Säure, Schwefelwasserstoff oder freien Schwefel nebst freiem Jod.

Ueber eine neue Bildungsweise der Sulfomethylsäure, der Isäthionsäure und der Sulfoessigsäure;

von Dr. *A. Collmann*.

Auf Anregung des Herrn Prof. Dr. Strecker unternahm ich die vorliegende Arbeit, handelnd über die Resultate der Einwirkung von schwefligsauren Alkalien 1. auf die Jodverbindung eines *einatomigen* Alkoholradicals (Jodmethyl); 2. auf salzsaures Aethylenoxyd; 3. auf eine chlorhaltige einatomige Säure (Monochloressigsäure).

Sulfomethylsäure.

Zunächst ließ ich schwefligsaures Kali auf Jodmethyl einwirken, wodurch ich sulfomethylsaures (methyldithionsaures) Kali nach der Gleichung

$$CH_3J + K_2SO_3 = CH_3SO_3K + KJ$$

erhielt.

Zu diesem Zweck schloß ich schwefligsaures Kali mit Jodmethyl in Röhren ein und erhitzte sie mehrere Stunden lang auf 100 bis 120° C., wobei die Zersetzung vollständig vor sich ging. Auch beobachtete ich, daß in den Röhren die Zersetzung schon in dem directen Sonnenlicht unter Wärmeentwickelung begann. Beim Oeffnen der Röhren strömte kein oder nur sehr wenig Gas aus. Der Inhalt wurde nach dem Lösen in Wasser und Abdestilliren des überschüssigen Jodmethyls mit kohlensaurem Baryt versetzt, um etwas freie schweflige Säure zu neutralisiren.

Nach dem Abfiltriren dampfte ich das Filtrat auf dem Wasserbad ein, behandelte den Rückstand mit kochendem Weingeist, und filtrirte rasch durch einen warmgehaltenen Trichter ab, da sich sonst beim Erkalten sogleich massenhaft nadelförmige Krystalle abschieden, welche das Filtriren hin-

derten. Als Rückstand blieb schwefelsaures und schwefligsaures Kali. Das Filtrat wurde nun auf dem Wasserbad bis zur Krystallisation eingedampft und dann die Krystalle abfiltrirt und mit kaltem Alkohol ausgewaschen, wobei das in den Röhren zugleich mit organischem Salz entstandene Jodkalium in der Mutterlauge gelöst blieb.

So erhielt ich auf dem Filter ein in schönen Nadeln krystallisirtes Salz, durch dessen Analyse es sich aber ergab, dafs es eine Doppelverbindung von sulfomethylsaurem Kali und Jodkalium war.

Aus dieser Doppelverbindung stellte ich das sulfomethylsaure Kali dar, indem ich das Jod durch essigsaures Blei ausfällte, abfiltrirte und das überschüssige Blei durch Schwefelwasserstoff entfernte. Der Ueberschufs des letzteren wurde durch Kochen verjagt, die Lösung zur Krystallisation eingedampft und die Krystalle mit Alkohol ausgewaschen, wodurch es möglich war, dieselben als reines Kalisalz zu erhalten.

Die Analyse dieses bei 100° C. getrockneten Salzes ergab Folgendes :

Die Elementaranalyse von 0,3332 Grm. Substanz mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,1119 Kohlensäure und 0,0737 Wasser.

Die Kalibestimmung ergab von 0,4317 Grm. Substanz 0,2800 schwefelsaures Kali.

Die Schwefelbestimmung ergab von 0,3715 Grm. Substanz 0,6392 schwefelsauren Baryt.

Die Gesammtanalyse des Kalisalzes ergab also die Formel CH_3KSO_3, welche sich in folgender Weise mit den gefundenen Werthen vergleicht :

	Berechnet		Gefunden
C	12	8,95	9,15
H_3	3	2,23	2,43
K	39	29,10	29,07
S	32	23,88	23,60
O_3	48	35,84	35,75
	134	100,00	100,00

Das untersuchte Salz besafs somit die Zusammensetzung des von Kolbe dargestellten methyldithionsauren Kali's, und auch hinsichtlich seiner Eigenschaften zeigte sich eine vollkommene Uebereinstimmung. Um inzwischen weitere Anhaltspunkte zur Beurtheilung der auf verschiedene Weise erhaltenen Säuren zu erhalten, stellte ich noch andere Salze meiner Säure dar.

Durch Zusatz von concentrirter Schwefelsäure und Weingeist zu dem Kalisalz bewirkte ich die Abscheidung des Kali's als schwefelsaures Kali. Letzteres wurde abfiltrirt und das Filtrat nach dem Verdunsten des Weingeists und dem Kochen mit Wasser, um die entstandene Aetherschwefelsäure zu zerstören, mit Bleioxydhydrat bis zur alkalischen Reaction versetzt, wodurch sowohl die freie Sulfomethylsäure, als auch die überschüssige Schwefelsäure an das Bleioxyd gebunden wurde. Das unlösliche schwefelsaure Bleioxyd wurde abfiltrirt, das in dem Filtrat befindliche überschüssige Bleioxyd durch Kohlensäure entfernt und das neue Filtrat bis zur Krystallisation eingedampft, wobei sich das Bleisalz in schönen perlmutterglänzenden Blättchen abschied. Beim langsamen Verdunsten erhielt ich gröfsere Krystalle desselben.

Die Bleibestimmung dieses Salzes, nachdem es durch längeres Erhitzen auf 100 bis 110° C. von Krystallwasser befreit war, ergab :

0,4550 Grm. Substanz gaben 0,3445 schwefelsaures Bleioxyd.

Hieraus berechnet sich die Formel CH_3SO_3Pb, wie folgende Zusammenstellung zeigt :

	Berechnet	Gefunden
Blei	52,14	51,71.

Eine Wasserbestimmung ergab Folgendes :

1,0678 Grm. der über Chlorcalcium getrockneten Substanz wogen nach dem Trocknen bei 110° C. nur noch 1,0190, hatten also einen Verlust von 0,0488 Wasser, entsprechend der Formel 2 $CH_3SO_3Pb + H_2O$.

	Berechnet	Gefunden
Wasser	4,33	4,57.

Aus dem Bleisalz stellte ich das Barytsalz dar, indem ich das Blei durch Schwefelwasserstoff ausfällte, abfiltrirte, das Filtrat mit kohlensaurem Baryt versetzte und gelinde digerirte. Hierauf wurde der überschüssige kohlensaure Baryt abfiltrirt und das Filtrat zur Krystallisation eingedampft, wobei sich das Barytsalz in schönen perlmutterglänzenden Blättchen abschied, welche durch Kochen mit Weingeist, in welchem sie unlöslich sind, ganz rein erhalten wurden.

Bei der Analyse des Barytsalzes ergab die Barytbestimmung folgendes Resultat :

0,4630 Grm. des bei 110° C. im Luftbad getrockneten Salzes lieferten 0,3260 schwefelsauren Baryt.

Die Analyse führt zu der Formel CH_3BaSO_3, wie folgende Zusammenstellung zeigt :

	Berechnet	Gefunden
Ba	41,93	41,40.

Zwei Wasserbestimmungen ergaben :

I. 1,0340 Grm. Barytsalz, welches über Chlorcalcium getrocknet worden war, wogen nach dem Trocknen im Luftbad bei 110° C. nur noch 0,9558, woraus sich ein Wasserverlust von 0,0782 ergiebt.

II. 0,6541 Grm. des ebenfalls über Chlorcalcium getrockneten Salzes wogen nach dem Trocknen bei 110° C. nur noch 0,6045, woraus sich ein Wasserverlust von 0,0496 ergiebt.

Durch diese beiden Wasserbestimmungen erhält das Barytsalz die Formel $4\ CH_3BaSO_3 + 3\ H_2O$.

	Berechnet	Gefunden	
Wasser	7,62	I.	7,56
	»	II.	7,58.

Beim Trocknen des Salzes über Schwefelsäure verlor es fast seinen ganzen Wassergehalt. Muspratt giebt an, das Salz enthalte nach dem Trocknen über Schwefelsäure 1 Aeq. Krystallwasser.

Das Kupfersalz stellte ich ebenfalls aus dem Bleisalz dar, indem ich zu einer concentrirten Lösung von methyldithionsaurem Bleioxyd so lange schwefelsaures Kupferoxyd setzte, als noch ein Niederschlag entstand. Nach dem Abfiltriren wurde das Filtrat durch Eindampfen concentrirt und einige Tage über Schwefelsäure stehen gelassen, wobei das sulfomethylsaure Kupferoxyd in schönen rhombischen Tafeln auskrystallisirte. Die Krystalle wurden durch Filtration von der Mutterlauge getrennt.

Die Analyse dieser Krystalle nach dem Trocknen bei 110° C. ergab :

0,2458 Grm. wasserfreies Salz gaben 0,0773 Kupferoxyd,

woraus sich die Formel $ӨH_3CuSӨ_3$ ergiebt.

	Berechnet	Gefunden
Cu	25,01	25,10.

Die Wasserbestimmung der an der Luft getrockneten Krystalle ergab Folgendes :

1,0190 Grm. Kupfersalz wogen nach dem Trocknen im Luftbad bei 110° C. nur noch 0,7500, woraus sich ein Verlust von 0,2690 Wasser ergiebt.

Die Formel für das Kupfersalz ergiebt hieraus in Uebereinstimmung mit Muspratt $2(ӨH_3SӨ_3Cu) + 5H_2Ө$.

	Berechnet	Gefunden
Wasser	26,20	26,39.

Eben so wie das Kalisalz versuchte ich auch das Natronsalz darzustellen. Zu diesem Zweck schlofs ich schwefligsaures Natron mit Jodmethyl in eine Röhre ein und erhitzte sie auf 120° C. Hierbei erhielt ich das Natronsalz nach demselben Verfahren, welches ich bei der Darstellung des Kalisalzes angewandt hatte.

Auch das Natronsalz erhielt ich hierbei direct nicht als solches, sondern ebenfalls in Doppelverbindung mit Jodnatrium und zwar im Atomverhältnifs von 4 : 1.

Die Analyse dieser Doppelverbindung ergab :

Bei der Natronbestimmung erhielt ich aus 0,1708 Grm. des bei 110° C. getrockneten Doppelsalzes 0,0965 schwefelsaures Natron.

Bei der Jodbestimmung erhielt ich aus 0,1673 Grm. des ebenfalls bei 110° C. getrockneten Doppelsalzes 0,0628 Jodsilber = 0,0339 Jod.

Aus diesen beiden Analysen ergiebt sich für diese Natrondoppelverbindung die Formel

$$4(CH_3SO_3Na) + NaJ.$$

	Berechnet	Gefunden
Na	18,48	18,32
J	20,41	20,26.

Das Jodnatrium war hierbei in chemischer Verbindung mit sulfomethylsaurem Natron enthalten und liefs sich durch Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist nicht entfernen. K. Bender hat nachgewiesen, dafs die sulfoäthylsauren Alkalien ganz entsprechende Doppelverbindungen liefern, z. B. $4(C_2H_5KSO_3) + KJ$.

Zur Darstellung der Sulfomethylsäure kann man sich statt der neutralen, eben so gut auch der zweifach-schwefligsauren Alkalisalze bedienen.

Alle diese sulfomethylsauren Salze sind in Wasser sehr leicht löslich, dagegen schwerer in kochendem Alkohol und in kaltem nur sehr wenig. Das Barytsalz ist sowohl in kaltem, als auch in kochendem Weingeist vollkommen unlöslich.

Erhitzt man die sulfomethylsauren Salze mit concentrirter Jodwasserstoffsäure, so entweicht Schwefelwasserstoffgas, während Jod frei wird. Die hierbei entstehenden übrigen Producte habe ich noch nicht näher untersucht.

Kolbe stellte die Sulfomethylsäure aus der Sulfotrichlormethylsäure dar. Ein Versuch desselben, die Sulfomethylsäure durch Chlor wieder rückwärts in Chlorsubstitutionsproducte zu verwandeln, war ohne Erfolg. Ich versuchte nun Bromsubstitutionsproduct darzustellen, indem ich

das Barytsalz mit Brom und wenig Wasser in einer Röhre einschlofs und auf 150° C. erhitzte. Hierbei schied sich das Barytsalz zum Theil ab; von einem Bromsubstitutionsproduct der Sulfomethylsäure war jedoch ebenfalls keine Spur vorhanden.

Die freie Sulfomethylsäure stellte ich aus dem Bleisalz durch Ausfällen des Blei's mit Schwefelwasserstoff dar, erhielt sie aber ebenfalls nicht krystallinisch, sondern nur als syrupartige Flüssigkeit, wie Kolbe und Muspratt. Sie wurde durch Kochen mit Salpetersäure nicht verändert.

Durch die Darstellung obiger Salze und die Analyse derselben, namentlich des Kupfersalzes, glaube ich ihre Identität mit den von Kolbe und Muspratt auf andere Art dargestellten vollkommen bewiesen zu haben.

Isäthionsäure.

Nachdem hierdurch die der Bildungsweise der schwefelsauren Aether analoge Bildungsweise der schwefligsauren Aether für einatomige Alkoholradicale constatirt war, war nun weiter zu untersuchen, wie sich die einfach-salzsauren Aetherarten der zweiatomigen Alkoholradicale gegen schwefligsaure Alkalien verhalten würden, zu welchem Zweck ich die Einwirkung von salzsaurem Aethylenoxyd auf schwefligsaures Natron untersuchte.

Ich schlofs daher die zuletzt genannten beiden Körper zusammen in eine Röhre ein und erhitzte sie mehrere Stunden lang auf 170 bis 180° C., worauf der Inhalt der Röhre eingedampft und der Rückstand mit kochendem Alkohol ausgezogen wurde. Hierbei blieb Chlornatrium, schwefelsaures und schwefligsaures Natron zurück und im Filtrat schied sich beim Erkalten des Weingeistes das isäthionsaure Natron in glänzenden Blättchen ab.

Das noch nicht völlig von Chlornatrium befreite Natronsalz verwandelte ich in Barytsalz, indem ich es mit überschüssiger Schwefelsäure zur Trockne verdampfte und den Rückstand mit Weingeist auszog.

Das Filtrat wurde einige Zeit mit Wasser gekocht, um etwaige sich gebildet habende Aethionsäure zu zerstören, und dann mit kohlensaurem Baryt versetzt bis zur alkalischen Reaction.

Das abermalige Filtrat wurde zur Krystallisation eingedampft, wobei ich das Barytsalz durch Abscheidung mit kaltem Alkohol rein erhielt. Es bildete wasserhaltige blätterige Krystalle, die mit dem isäthionsauren Baryt völlige Uebereinstimmung zeigten.

Die Analyse dieses isäthionsauren Barytsalzes ergab nach dem Trocknen bei 120 bis 130° C. Folgendes :

Die Barytbestimmung lieferte von 0,1888 Grm. Salz 0,1143 schwefelsauren Baryt.

Eine Schwefelbestimmung von 0,2115 Grm. Substanz ergab 0,2493 schwefelsauren Baryt.

Aus diesen beiden Analysen ergiebt sich die Formel $\Theta_2H_5S\Theta_4Ba$, womit sich die gefundenen Werthe vergleichen, wie folgt :

	Berechnet		Gefunden
Θ_2	24	12,3	—
H_5	5	2,58	—
Ba	68,6	35,43	35,59
S	32	16,52	16,17
Θ_4	64	33,17	—
	193,6	100,00.	

Die Einwirkung des salzsauren Aethylenoxyds auf schwefligsaures Natron kann daher durch die Gleichung $\Theta_2H_5Cl\Theta + Na_2S\Theta_3 = \Theta_2H_5S\Theta_4Na + NaCl$ ausgedrückt werden.

Statt mit salzsaurem Aethylenoxyd und schwefligsaurem Natron versuchte ich das isäthionsaure Natron auch durch

Einwirkung von essigsaurem Aethylenoxyd und schwefligsaurem Natron darzustellen. Hierbei erhielt ich nach dem Erhitzen in Röhren eigenthümlicher Weise ein in heifsem Alkohol lösliches schwefelhaltiges Salz einer organischen Säure, welches alle Reactionen der unterschwefligsauren Alkalien zeigte, mit Ausnahme der Reaction auf Eisenchlorid. Das Salz in genügender Menge zur Analyse zu erhalten, war mir bei der geringen Menge des Materials nicht möglich.

Sulfoessigsäure.

Analog mit diesen im Vorhergehenden betrachteten Verbindungen sind die Sulfosäuren, welche durch Einwirkung von Schwefelsäure auf organische Säuren entstehen, da sie ebenfalls dargestellt werden können durch Einwirkung von schwefligsauren Alkalien auf die Chlor-, Brom- oder Jodsubstitutionsproducte ihrer Säureradicale, welches folgende weitere Untersuchung zeigt.

Ich liefs Monochloressigsäure auf schwefligsaures Natron einwirken, indem ich beide Körper mehrere Stunden lang zusammen in einer nach oben gerichteten, mit Kühlvorrichtung versehenen Retorte destillirte (das Einschliefsen in Röhren war hierbei nicht nöthig). Aus dem auf diese Weise erhaltenen Product stellte ich das Barytsalz dar, wie folgt.

Der Inhalt der Retorte wurde eingedampft und der Rückstand mit kochendem Alkohol auszogen, wobei Chlornatrium, schwefelsaures und schwefligsaures Natron zurückblieben, das Filtrat aber das sulfoessigsaure und essigsaures Natron enthielt. Diese Flüssigkeit wurde mit concentrirter Schwefelsäure versetzt und nun damit weiter gerade so verfahren, wie bei der Darstellung des Barytsalzes der Isäthionsäure aus dem isäthionsauren Natron.

Das auf diese Weise erhaltene Barytsalz wurde durch Umkrystallisiren gereinigt.

Die Analyse des wasserfreien Salzes ergab Folgendes :

Die Elementaranalyse von 0,4320 Grm. Substanz mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt gab 0,1375 Kohlensäure und 0,0450 Wasser.

Die Barytbestimmung gab von 0,4725 Grm. Substanz 0,4000 schwefelsauren Baryt.

Die Schwefelbestimmung gab von 0,3000 Grm. Substanz 0,2470 schwefelsauren Baryt.

Die Gesammtanalyse des wasserfreien Barytsalzes ergab also die Formel

$$C_2H_2SO_5Ba_2,$$

welche sich in folgender Weise mit den gefundenen Werthen vergleicht :

	Berechnet		Gefunden
C_2	24	8,72	8,68
H_2	2	0,72	1,15
Ba_2	137,2	49,85	49,79
S	32	11,62	11,29
O_5	80	29,09	29,09
	275,2	100,00	100,00.

Eine Wasserbestimmung des Barytsalzes ergab Folgendes :

1,4230 Grm. des lufttrockenen Salzes wogen nach dem Trocknen bei 200° C. nur noch 1,330, hatten also einen Verlust von 0,093 Wasser,

entsprechend der Formel $C_2H_2SO_5Ba_2 + H_2O$.

	Berechnet	Gefunden
Wasser	6,13	6,53.

So wie der Wassergehalt stimmen auch die Eigenschaften dieses Barytsalzes mit dem nach Melsens' Verfahren dargestellten sulfoessigsauren Baryt überein.

Ueber die Sulfosäuren des Glycerins;

von Dr. *Alfred Schäuffelen.*

Von den dreiatomigen Alkoholen kennt man nur eine einzige Sulfosäure, die von Carius*) entdeckte Monosulfoglycerinsäure $C_3H_5.(OH)_2(SO_3H)$, welche er durch Behandlung des Mercaptans $C_3H_5(OH)_2(SH)$ mit Salpetersäure erhielt. Aus den Verbindungen $C_3H_5(OH)(SH)_2$ und $C_3H_5(SH)_3$ versuchte Carius vergebens die entsprechenden Sulfosäuren durch Behandlung mit Salpetersäure darzustellen.

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Strecker habe ich versucht, die hier noch vorhandenen Lücken auszufüllen, und theile in Folgendem die Resultate meiner Untersuchungen mit.

Ich untersuchte zunächst die Einwirkung des Dichlorhydrins auf neutrales schwefligsaures Kali, wobei voraussichtlich folgende Umsetzung stattfinden mufste :

$$\underset{\text{Dichlorhydrin}}{C_3H_5(OH)Cl_2} + 2\,(KSO_3K) = \underset{\text{disulfoglycerins. Kali.}}{C_3H_5(OH)(SO_3K)_2} + 2\,KCl$$

Eine Portion Dichlorhydrin wurde mit einer concentrirten Lösung der nach obiger Gleichung berechneten Quantität neutralen schwefligsauren Kali's in einer Retorte mit aufsteigendem Kühlrohr gekocht, und zwar so lange, bis die oben aufschwimmende ölartige Schicht von Dichlorhydrin verschwunden war, was bereits nach anderthalbstündigem Kochen der Fall war.

Bemerkenswerth dürfte wohl die leichte und rasche Einwirkung sein, die bereits nach kurzem Kochen erfolgt, im Gegensatz zu den meisten andern der bis jetzt auf diese Weise dargestellten Sulfosäuren, indem in der Regel die Einwirkung erst über dem Siedepunkt des Chlorids oder Jodids, daher in zugeschmolzenen Röhren erfolgte.

*) Diese Annalen CXXIV, 221.

Nach vollendeter Einwirkung wurde die etwas trübe Flüssigkeit filtrirt. Nachdem das Filtrat etwa einen halben Tag gestanden hatte, erstarrte es zu einer zusammenhängenden Masse von deutlichen schönen wasserhellen Krystallen. Diese wurden herausgenommen, abgewaschen und durch Umkrystallisiren gereinigt.

Die Analyse dieser Krystalle ergab Folgendes:

Beim Erhitzen auf 150° verloren 0,5323 Grm. Substanz 0,0575 Wasser, also 10,8 pC.

Das bei 150° getrocknete Salz gab ferner:

a. Bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei 0,4677 Grm. Substanz 0,2172 Kohlensäure und 0,0877 Wasser.

b. Nach dem Schmelzen mit Kalihydrat und Salpeter gaben 0,4500 Grm. Substanz 0,7233 schwefelsauren Baryt.

c. Bei der Kaliumbestimmung gaben 0,4748 Grm. Substanz 0,2793 schwefelsaures Kali.

Das wasserfreie Salz hat daher die Formel $C_3H_5\begin{cases}OH\\SO_3K,\\SO_3K\end{cases}$ wie folgende Zusammenstellung zeigt:

	Atom	Berechnet		Gefunden
Kohlenstoff	3	36	12,16	12,5
Wasserstoff	6	6	2,02	2,08
Schwefel	2	64	21,59	22,04
Sauerstoff	7	112	37,78	—
Kalium	2	78	26,45	26,3
		296	100,00.	

Aufserdem enthält das Salz noch wie gezeigt 10,8 pC. Wasser, was der Formel $C_3H_6S_2O_7K_2 + 2\,H_2O$ entspricht.

Dieses Salz ist in warmem Wasser sehr leicht löslich, dagegen in kaltem weniger.

Aufserdem hat es eine ausgezeichnete Krystallisationsfähigkeit, und man kann leicht Krystalle von bedeutender Gröfse und Schönheit daraus ziehen.

Die Messung dieser Krystalle, ausgeführt durch Herrn Dr. G. Werner in Stuttgart, ergab folgendes Resultat.

Krystallform des disulfoglycerinsauren Kali's. — Die wasserhellen Krystalle stellen im Allgemeinen Oblongoctaëder mit gerader Endfläche und schiefer Abstumpfung der Seitenecken dar. Die Endfläche ist immer etwas gewölbt oder gekrümmt, so dafs sie bei der Messung keine scharfen Bilder giebt. Alle übrigen Flächen sind glatt und eben, und aus der Gleichheit der Endkantenwinkel des Octaëders geht hervor, dafs die Krystalle dem zweigliederigen System angehören, wozu auch die Richtung der geraden Endfläche, soweit sie gemessen werden kann, gut stimmt. Eine Richtung der Spaltbarkeit scheint nicht vorhanden zu sein. Der Bruch ist muschelig, der Glanz auf der Bruchfläche Glas- bis Fettglanz, auf den Krystallflächen Glasglanz.

Genau messbar sind folgende Winkel :

In den Endkanten des Octaëders im Mittel 95°7′.

In den schärferen Seitenkanten des Octaëders im Mittel 115°44′.

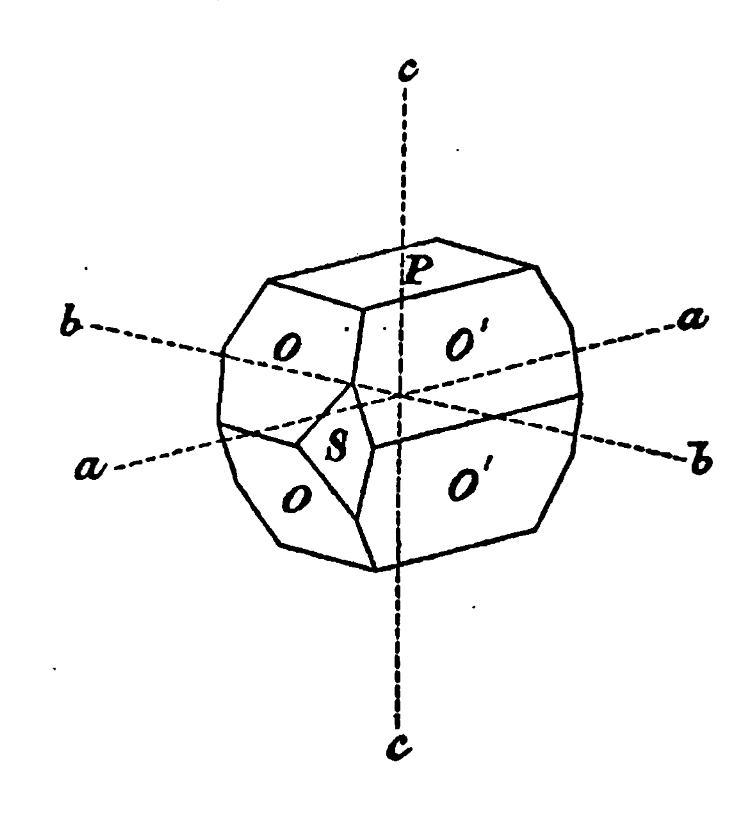
In den stumpferen Seitenkanten des Octaëders 153°15′.

Winkel der Abstumpfungsflächen der Seitenkanten, die senkrecht auf der Geradendfläche stehen :

über die stumpfen Seitenkanten gemessen 80°42′5,

über die schärferen Seitenkanten gemessen 99°17′5.

Hieraus ergiebt sich für die genaueren Krystallisationsverhältnisse des disulfoglycerinsauren Kali's Folgendes.



Krystallsystem: zweigliederig; Axenverhältnifs:

a : b : c = 0,41 : 0,48 : 1.

Vorhandene Flächen:

Ein Oblongoctaëder gebildet von den beiden

Quersäulen 0 : a : ∞ b : c
und 0' : ∞ a : b : 2 c
Geradendfläche P : ∞ a : ∞ b : c
Rhombsäule S : a : b : ∞ c.

Disulfoglycerylsaurer Baryt. — Versetzt man eine concentrirte Lösung des Kalisalzes mit der nöthigen Menge von Chlorbaryumlösung, so scheiden sich beim Stehen weifse harte warzenförmige Krystalle ab, die in Wasser sich ziemlich schwierig lösen.

0,6573 Grm. der lufttrockenen Krystalle verloren bis 150° erhitzt 0,059 Grm. oder 8,95 pC.

Die getrocknete Substanz ergab ferner:

0,4823 Grm. mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,1685 Kohlensäure und 0,0845 Wasser.

0,598 Grm. gaben mit Schwefelsäure behandelt 0,3913 schwefelsauren Baryt.

Das trockene Barytsalz hat hiernach die Formel $C_3H_6S_2O_7Ba_2$, wie folgende Zusammenstellung zeigt.

	Atome	Berechnet		Gefunden
Kohlenstoff	3	36	10,14	9,53
Wasserstoff	6	6	1,69	1,94
Schwefel	2	64	18,02	—
Sauerstoff	7	112	31,55	—
Baryum	2	137	38,59	38,49
		355	100,00.	

Aufserdem enthielt das Salz 2 Mol. Krystallwasser (berechnet 9,2 pC.).

Zuweilen erhielt ich beim Vermischen der kochenden Lösungen von Chlorbaryum und disulfoglycerylsaurem Kali sogleich einen feinkrystallinischen weifsen Niederschlag, der sich nur sehr schwer in Wasser löste und aus dieser Lösung beim Verdunsten in wasserhaltigen, verhältnifsmäfsig leichter

löslichen Krystallen abschied. Der Niederschlag war, wie die Analyse ergab, wasserfreier disulfoglycerinsaurer Baryt. Auf 150° erwärmt verlor er nicht an Gewicht.

0,5190 Grm. gaben nach dem Glühen und Befeuchten mit Schwefelsäure 0,3395 schwefelsauren Baryt, entsprechend 38,24 pC. Baryum, übereinstimmend mit dem nach obiger Formel berechneten Baryumgehalt.

Das Barytsalz wurde als Ausgangspunkt zur Gewinnung verschiedener Salze verwendet. Zur Darstellung des Bleisalzes wurde der Baryt aus der Lösung mit Schwefelsäure ausgefällt, und das Filtrat, das nun die freie Säure enthielt, mit kohlensaurem Bleioxyd gesättigt. Das so erhaltene Salz krystallisirt aus sehr concentrirter Lösung in schönen grofsen wasserhellen Krystallen aus. Diese sind in Wasser sehr löslich.

1,517 Grm. verloren bei 150° 0,1220 Grm. oder 8,0 pC.

1,3968 Grm. bei 150° getrocknetes Salz gaben 1,0075 schwefelsaures Bleioxyd, entsprechend 49,25 pC. Blei.

Die Formel $Ɛ_3H_5\begin{cases}ƟH\\SƟ_3Pb\\SƟ_3Pb\end{cases} + 2\,H_2Ɵ$ verlangt 7,8 pC. Krystallwasser und 48,82 pC. Blei im trockenen Salz.

Ein basisches Bleisalz entsteht beim Sättigen der freien Säure mit Bleioxydhydrat. Es ist in Wasser leicht löslich, nicht krystallisirbar, von alkalischer Reaction. An der Luft trübt sich die Lösung allmälig, indem kohlensaures Bleioxyd sich abscheidet.

Aus dem Barytsalz stellte ich ferner dar das Ammoniaksalz. Es wurde zu diesem Zweck dem gelösten Barytsalz so lange kohlensaures Ammoniak zugesetzt, bis aller Baryt ausgefällt war. Das Ammoniaksalz schied sich aus sehr concentrirter Lösung in kleinen weifsen harten Krystallen aus. Diese sind in Wasser sehr leicht löslich.

Das Ammoniaksalz verwendete ich zur Darstellung des Kalksalzes, indem ich die Lösung desselben so lange unter

Zusatz von Kalkmilch kochte, bis sich kein Ammoniak mehr entwickelte. Der überschüssige Kalk wurde mit Kohlensäure gefällt.

Aus dem stark eingeengten Filtrat schieden sich die kleinen weifsen harten Kalksalzkrystalle ab, die in Wasser leicht löslich sind, im Alkohol dagegen unlöslich.

Das Bleisalz verwandte ich zur Darstellung der freien Säure. Zu diesem Zweck wurde in die Bleisalzlösung so lange Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis alles Blei ausgefällt war. Das Filtrat wurde dann zuerst auf dem Wasserbad möglichst eingedampft, hierauf unter der Luftpumpe neben Schwefelsäure noch der zurückgebliebene Rest von Wasser entfernt. Die so gewonnene Säure stellte sich als ein selbst nach sechswöchentlichem Stehen nicht krystallisirbarer Syrup dar, der an der Luft Wasser anzog.

Die Disulfoglycerinsäure verhält sich gegen Salpetersäure und gegen Kalihydrat ähnlich wie die anderen Sulfosäuren. Durch Salpetersäure wird sie nicht oxydirt, durch Kalilauge nicht angegriffen. Dagegen zerlegt sie sich beim Erhitzen mit etwas wasserhaltigem Kalihydrat in Glycerin und schwefligsaures Kali.

Aus der freien Säure wurde noch dargestellt das Natronsalz durch Zusatz von kohlensaurem Natron bis zur neutralen Reaction. Das so erhaltene Natronsalz krystallisirte aus concentrirter Lösung in kleinen, harten, weifsen, warzenförmigen Krystallen, die in Wasser leicht löslich sind, in Alkohol dagegen unlöslich. Ueberhaupt sind die meisten Salze der Disulfoglycerinsäure in Alkohol schwer löslich oder unlöslich.

Aus der freien Säure wurde ferner dargestellt das Silbersalz, indem man sie mit Silberoxyd kochte, bis ein merklicher Rückstand von Silberoxyd ungelöst blieb. Beim Eindampfen schwärzte sich die filtrirte Flüssigkeit etwas durch ausgeschiedenes Silber. Beim Erkalten wurde das Silbersalz

in warzigen, harten, farblosen Krystallen erhalten. Diese schwärzen sich wenig am Licht, und sind in absolutem Alkohol ganz unlöslich, wenig löslich in verdünntem Weingeist.

Beim Erhitzen auf 150° verlor das Salz nicht an Gewicht; es ist daher wasserfrei.

0,7890 Grm. gaben 0,5190 Chlorsilber, entsprechend 49,52 pC. Silber.

Nach der Formel $\Theta_3H_5\begin{cases}\Theta H\\ S\Theta_3Ag\\ S\Theta_3Ag\end{cases}$ berechnen sich 49,77 pC. Silber.

Aus dem Silbersalz stellte ich das Kupfersalz dar, indem ich so lange Kupferchlorid zusetzte, bis kein Niederschlag von Chlorsilber mehr entstand.

Die filtrirte Lösung krystallisirte erst bei sehr starker Concentration in hellblauen Nadeln, die sehr leicht in Wasser löslich waren.

Durch Sättigen der freien Säure mit Zinkoxyd suchte ich das Zinksalz darzustellen.

Beim Eindampfen hinterblieb ein syrupartiger Rückstand, der nicht krystallisirte.

Trisulfoglycerinsäure.

Durch Behandlung von Dichlorhydrin mit Phosphorchlorid stellte ich das Trichlorhydrin $C_3H_5Cl_3$ dar, und reinigte es durch Rectification und Waschen mit Wasser. Es wurde dann mit einer concentrirten Lösung von neutralem schwefligsaurem Kali in eine Retorte gebracht und mit aufgerichtetem Kühlrohr erhitzt. Auf 1 Mol. Trichlorhydrin enthielt die Lösung 3 Mol. schwefligsaures Kali ($K_2S\Theta_3$).

Die Umsetzung erfolgte hier weniger rasch als bei dem Dichlorhydrin, aber nach 12stündigem Kochen war alles Trichlorhydrin verschwunden. Die etwas trübe Flüssigkeit wurde nun abfiltrirt. Bei längerem Stehen schied sich aus der Flüssigkeit Nichts ab. Sie wurde daher eingeengt, wobei sich eine Masse von kleinen undeutlichen Krystallen ab-

schied. Diese enthielten zwar organische Substanz, konnten aber trotz wiederholten Umkrystallisirens nicht chlorfrei erhalten werden.

Auch durch Alkohol liefs sich das Chlor nicht entfernen, und es scheint sich hierbei ein Doppelsalz von Chlorkalium mit dem trisulfoglycerinsauren Kali gebildet zu haben, wie diefs auch z. B. bei der Darstellung der Aethyldithionsäure aus Jodäthyl und neutralem schwefligsaurem Natron durch Dr. Bender geschehen war.

Nach verschiedenen vergeblichen Versuchen, das Chlor zu entfernen, setzte ich zu der Lösung concentrirte Schwefelsäure, und trieb mit Hülfe deren beim Eindampfen auf dem Wasserbad alle Salzsäure fort. Der Rückstand wurde mit Alkohol ausgezogen, die Lösung mit Wasser zur Zerstörung der Aetherschwefelsäure gekocht und mit kohlensaurem Baryt neutralisirt. Die kochend heifs von dem schwefelsauren Baryt abfiltrirte Lösung schied beim Erkalten ein weifses Krystallpulver ab, das in Wasser sehr schwer löslich war. Es enthielt kein Krystallwasser.

0,3075 Grm. desselben gaben nach dem Glühen und Befeuchten mit Schwefelsäure 0,220 schwefelsauren Baryt = 42,04 pC. Baryum.

0,475 Grm. gaben nach dem Schmelzen mit Kalihydrat und Salpeter 0,7165 schwefelsauren Baryt = 20,2 pC. Schwefel.

Die Formel des trisulfoglycerinsauren Baryts $C_3H_5\left\{\begin{matrix}SO_3Ba\\SO_3Ba\\SO_3Ba\end{matrix}\right.$ verlangt 42,2 pC. Baryum und 19,8 pC. Schwefel.

Die Trisulfoglycerinsäure bildet sich entsprechend folgender Gleichung :

$$C_3H_5 . Cl_3 + 3\,KSO_3K = C_3H_5 . 3\,SO_3K + 3\,KCl.$$

Neben dem wasserfreien Barytsalz erhielt ich beim Verdunsten der Lösung auch ein wasserhaltiges, in Wasser leichter lösliches Barytsalz. Nach dem Trocknen bei 150°

gaben 0,447 Grm. desselben 0,318 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 41,8 pC. Baryum.

Zu meinem Bedauern mufste ich wegen meiner Gesundheitsverhältnisse die Untersuchung hier abbrechen.

Ueber die relative Constitution und einige Metamorphosen des Epichlorhydrins;

von *Ludwig Darmstaedter.*

Das Epichlorhydrin wurde bekanntlich zuerst von Berthelot und Luca *) dargestellt, indem sie Dichlorhydrin mit überschüssigem salzsaurem Gas in einem zugeschmolzenen Kolben erhitzten. Später zeigte Reboul **), dafs es durch Einwirkung wässeriger Alkalien auf Dichlorhydrin gebildet wird und bezeichnete es als einfach-salzsauren Glycidäther. Er hielt dasselbe für das Monochlorhydrin eines zweiatomigen Alkohols, des Glycids, welchen er aber nicht darzustellen im Stande war.

Erlenmeyer machte schon damals (Zeitschr. f. Chem. 1860, S. 739) darauf aufmerksam, dafs sich die von Reboul dargestellten Verbindungen einfacher herleiten und leichter verstehen lassen, wenn man das Glycid nicht als einen zweiatomigen Alkohol, sondern als eine Verbindung betrachtet, welche zu dem Glycerin in derselben Beziehung steht, wie die Metaphosphorsäure zur gewöhnlichen Phosphorsäure. Carius ***) betrachtet das Epichlorhydrin in derselben Weise, wie Reboul.

---

*) Ann. chim. phys. [3] XLI, 299.

**) Ann. chim. phys. [3] LX, 5; diese Annalen Suppl. I, 218.

***) Diese Annalen CXXXIV, 73.

Buff *) hält es ebenfalls für ein Derivat eines zweiatomigen Alkohols, in welchem er zwei vierwerthige und ein zweiwerthiges Kohlenstoffatom annimmt. Erlenmeyer hat (diese Annal. CXXXIX, 222) seiner frühern Annahme entsprechend die relative Constitution des Epichlorhydrins dahin präcisirt, dafs er es für Aethylenoxyd erklärt, in welchem ein Wasserstoffatom durch Monochlormethyl substituirt ist, wie es die folgende Formel klar macht.

$$\begin{array}{l} \quad CH_2Cl \\ \quad | \\ \quad CH \\ O\langle \,| \\ \quad CH_2 \end{array}$$

Die Bildungsweise und die *bisher* bekannt gewordenen Metamorphosen des Epichlorhydrins sind schon geeignet, zu zeigen, dafs die Anschauungsweisen von Reboul, von Carius und von Buff nicht sehr wahrscheinlich sind. Sie sprechen andererseits dafür, dafs die Anschauungsweise von Erlenmeyer von allen überhaupt möglichen Annahmen am meisten Wahrscheinlichkeit für sich hat.

Das Epichlorhydrin entsteht durch Austritt von Salzsäure aus dem Dichlorhydrin (Reboul **), ganz parallel, wie das Aethylenoxyd aus dem Glycolchlorhydrin (Wurtz ***) :

$$\begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2Cl \end{array} - HCl = \begin{array}{l} \quad CH_2Cl \\ \quad | \\ \quad CH \\ O\langle \,| \\ \quad CH_2 \end{array} \; ; \quad \begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ CH_2OH \end{array} - HCl = O\langle \begin{array}{l} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{array} .$$

Andererseits vereinigt sich Chlorwasserstoff wieder mit Epichlorhydrin zu Dichlorhydrin, wie mit Aethylenoxyd zu Glycolchlorhydrin :

---

*) Diese Annalen Suppl. V, 247.

**) a. a. O.

***) Diese Annalen CX, 125.

$$\begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ CH \\ O\langle | \\ CH_2 \end{array} + HCl = \begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2Cl \end{array} ; \quad O\langle \begin{array}{l} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{array} + HCl = \begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ CH_2OH \end{array} .$$

Wasser wirkt auf Epichlorhydrin unter Bildung von Monochlorhydrin (Reboul), auf Aethylenoxyd unter Bildung von Glycol (Wurtz *) :

$$\begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ CH \\ O\langle | \\ CH_2 \end{array} + H_2O = \begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \end{array} ; \quad O\langle \begin{array}{l} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{array} + H_2O = \begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CH_2OH \end{array} .$$

Mit Eisessig liefert das Epichlorhydrin Acetochlorhydrin (Reboul), das Aethylenoxyd den einfach-essigsauren Glycoläther (Wurtz **) :

$$\begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ CH \\ O\langle | \\ CH_2 \end{array} + HO . C_2H_3O = \begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ CHOC_2H_3O \\ | \\ CH_2OH \end{array} \text{ oder } \begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OC_2H_3O \end{array} ;$$

$$O\langle \begin{array}{l} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{array} + HO, C_2H_3O = \begin{array}{l} CH_2OC_2H_3O \\ | \\ CH_2OH \end{array} .$$

Auch dem Essigsäureanhydrid gegenüber zeigen beide Körper analoges Verhalten. Das Epichlorhydrin liefert damit Diacetochlorhydrin (Truchot ***), das Aethylenoxyd zweifach-essigsauren Glycoläther (Wurtz *) :

$$\begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ CH \\ O\langle | \\ CH_2 \end{array} + O\begin{array}{l} C_2H_3O \\ C_2H_3O \end{array} = \begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ CHOC_2H_3O \\ | \\ CH_2OC_2H_3O \end{array} ;$$

$$O\langle \begin{array}{l} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{array} + O\begin{array}{l} C_2H_3O \\ C_2H_3O \end{array} = \begin{array}{l} CH_2OC_2H_3O \\ | \\ CH_2OC_2H_3O \end{array} .$$

---

*) Diese Annalen CXIII, 255.

**) Daselbst CXVI, 249.

***) Daselbst CXXXVIII, 299.

Mit Phosphorchlorid liefert das Epichlorhydrin nicht $C_3H_4Cl_2$, sondern $C_3H_5Cl_3$ (Reboul), das Aethylenoxyd $C_2H_4Cl_2$ (Wurtz *):

$$O\langle\begin{matrix}CH_2Cl\\|\\CH\\|\\CH_2\end{matrix} + PCl_5 = \begin{matrix}CH_2Cl\\|\\CHCl\\|\\CH_2Cl\end{matrix} + POCl_3;$$

$$O\langle\begin{matrix}CH_2\\|\\CH_2\end{matrix} + PCl_5 = \begin{matrix}CH_2Cl\\|\\CH_2Cl\end{matrix} + POCl_3.$$

Ich habe noch weitere Anhaltspunkte für die Entscheidung der Frage nach der relativen Constitution des Epichlorhydrins zu gewinnen gesucht und deshalb einige Versuche ausgeführt, welche ich im Folgenden beschreiben will. Ich stellte mir das Epichlorhydrin nach der von Reboul angegebenen Methode dar. Es siedete unter 755,5 MM. Druck bei 117° (der Quecksilberfaden war ganz in den Dampfraum eingesenkt). Bei der Analyse lieferte es folgende Zahlen:

1) 0,2684 Grm. gaben 0,3833 Kohlensäure und 0,1390 Wasser.

2) 0,2546 Grm. gaben 0,3633 Kohlensäure und 0,1352 Wasser.

	gefunden		berechnet für
	1)	2)	C_3H_5ClO
C	38,9	38,9	38,9
H	5,7	5,9	5,4.

Das specifische Gewicht fand ich zu

1,2040 bei 0°, bezogen auf Wasser von 0°.

1,1633 bei 50°, bezogen auf Wasser von 50°.

Der Ausdehnungscoëfficient berechnet sich daraus zu 0,03498 für 50°.

Einwirkung von Salzsäure auf ein Gemisch von Epichlorhydrin und Essigsäure. — 20 Grm. Epichlorhydrin wurden mit 25 Grm. Eisessig versetzt und in das Gemisch Salzsäure bis zur Sättigung eingeleitet. Die stark saure Flüssigkeit wurde hierauf mit kohlensaurem Natron neutrali-

*) Diese Annalen CX, 127.

sirt, mit Aether ausgezogen, und nach Zusatz von Chlornatrium mit Aether vollständig erschöpft. Der ätherische Auszug wurde nun der Destillation unterworfen. Nachdem der Aether übergegangen war, stieg das Thermometer rasch auf 174° und hierbei ging nahezu die ganze Flüssigkeit über. Die geringe Menge der höher siedenden Producte wurde ohne weitere Fractionirung einer Analyse unterworfen.

0,2645 Grm. gaben 0,2780 Kohlensäure und 0,1224 Wasser.

	gefunden	berechnet für $C_3H_6Cl_2O$
C	28,6	27,9
H	5,1	4,7

Das bei 174° erhaltene Destillat wurde der fractionirten Destillation unterworfen und die Hauptportion bei 174 bis 176° aufgefangen. Dieselbe gab bei der Analyse folgende Resultate :

0,2534 Grm. gaben 0,2581 Kohlensäure und 0,1188 Wasser.

	gefunden	berechnet
C	27,8	27,9
H	5,2	4,7.

Es wurde also bei dieser Reaction nicht, wie man hätte erwarten sollen, wenn das Epichlorhydrin das Monochlorhydrin eines zweiatomigen Alkohols wäre, Essigsäure-Chlorwasserstoffsäure-Glycidäther oder das Dichlorhydrin $C_3H_4Cl_2$ gebildet, sondern das Dichlorhydrin des Glycerins, indem sich einfach Salzsäure addirte.

Einwirkung von Metallchloriden auf Epichlorhydrin. — Da nach den bisherigen Erfahrungen über die Analogie zwischen Aethylenoxyd und Epichlorhydrin zu erwarten stand, dafs das Epichlorhydrin ähnlich, wie Aethylenoxyd, aus Metallchloriden (unter Bildung von Dichlorhydrin) die Oxydhydrate ausscheiden werde, wurde Epichlorhydrin mit Eisenchlorid in weingeistiger Lösung zusammengebracht. Nach kurzer Zeit war schon Eisenoxydhydrat in beträcht-

licher Quantität gebildet, so dafs der ganze Gefäfsinhalt eine zusammenhängende Gallerte bildete.

Dieselbe wurde mit Alkohol ausgezogen, der Alkohol verjagt und die zurückbleibende Flüssigkeit der Destillation unterworfen. Anfangs ging noch etwas Epichlorhydrin über, dann stieg das Thermometer rasch auf 174°; bei 178° war das Gefäfs trocken. Das erhaltene Product gab nach mehrmaligem Fractioniren eine constant bei 174° siedende Flüssigkeit, die ganz reines Dichlorhydrin war, wie es die Analyse zeigte.

0,1914 Grm. gaben 0,1960 Kohlensäure und 0,0870 Wasser.

	gefunden	berechnet
C	27,9	27,9
H	5,1	4,7.

In ganz gleicher Weise verhält sich das Epichlorhydrin gegen Chlormagnesium.

Einwirkung von Ammoniak auf Epichlorhydrin. — Die Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf Epichlorhydrin verläuft in etwas anderer Art, als es Reboul in seiner eben citirten Abhandlung angiebt. Bringt man Epichlorhydrin mit starkem wässerigem Ammoniak (vom spec. Gew. 0,9) zusammen und schüttelt, so tritt nach einigen Augenblicken eine sehr heftige Reaction unter starker Erhitzung und Aufwallen der Flüssigkeit ein, ganz so, wie Wurtz *) die Einwirkung von Ammoniak auf Aethylenoxyd beschreibt.

Auf dem Wasserbade eingedampft hinterläfst die Flüssigkeit einen syrupartigen Rückstand von stark alkalischer Reaction. Dieser Rückstand wurde in Salzsäure gelöst, eingedampft und die gelatinöse Masse mit Alkohol behandelt, bis sie pulverförmig wurde. Die Lösung des Pulvers giebt mit Platinchlorid einen weifslichgelben Niederschlag, der bei Zu-

*) Diese Annalen CXIV, 52.

satz von Alkohol sich in ein Oel von tiefdunkelgelber Farbe verwandelt. Wird dieses Oel mit einer grofsen Menge absoluten Alkohols zusammengerieben, so erhält man ein gelbes amorphes Pulver, das beim Glühen 26,8 und 26,7 pC. Platin ergab.

0,2762 Grm. gaben 0,0741 Pt.

0,3038 Grm. gaben 0,0812 Pt.

Für die Formel $(C_6H_{12}NClO_2, HCl)_2PtCl_4$ berechnen sich 26,5 Pt.

Die Elementaranalysen des Salzes lieferten jedoch keine übereinstimmenden Resultate.

Läfst man Epichlorhydrin in einem verschlossenen Gefäfse längere Zeit neben wässerigem Ammoniak stehen, so erhält man eine farblose, durchsichtige, syrupförmige Masse, die bei 100° getrocknet sich pulverisiren läfst, aber dann in Wasser nicht mehr löslich ist.

Ich mufste leider auf die eingehendere Untersuchung dieser interessanten Producte verzichten, weil das Studium der Reaction, welche ich im Folgenden beschreibe, meine ganze Zeit in Anspruch nahm *).

Einwirkung des sauren schwefligsauren Natrons auf Epichlorhydrin. — Das Epichlorhydrin verbindet sich bei

*) Aus demselben Grunde war es mir auch nicht möglich, die Säure, welche man erhält, wenn man Epichlorhydrin mit Cyankalium in weingeistig-wässeriger Lösung erhitzt und das Cyanür zersetzt, einer näheren Untersuchung zu unterwerfen. Ich habe das Barytsalz durch Sättigen der Säure mit Barytwasser und Fällen mit Alkohol dargestellt und bei der Analyse Resultate erhalten, welche für die Formel der aus Monochlorhydrin, nicht aus Epichlorhydrin,

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2COOH \end{array}$$

zu erwartenden Säure (s. o.), annähernd stimmten, so dafs man annehmen mufs, es habe sich entweder zum Epichlorhydrin oder zu der daraus entstandenen Säure Wasser addirt.

100⁰ mit saurem schwefligsaurem Natron zu dem Natronsalz einer wohlcharacterisirten Sulfonsäure, welche ich Chlormethylo-isäthionsäure nennen will.

$$\begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ CH \\ | \; \rangle O \\ CH_2 \end{array} + HSO_2ONa = \begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ HCSO_2ONa \\ | \\ CH_2OH \end{array} \text{ oder } \begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ SO_2ONa. \end{array}$$

Die Darstellung der Säure und ihrer Salze, welche alle leicht löslich und meist gut krystallisirbar sind, geschieht am Einfachsten, indem man vom Natronsalz ausgeht.

Man erhält dieses, indem man gleiche Moleculargewichte Epichlorhydrin und saures schwefligsaures Natron, letzteres in kalt gesättigter Lösung, in eine Röhre einschliefst und im Wasserbade erhitzt. Nach kurzer Zeit hat sich das Epichlorhydrin vollständig aufgelöst, und beim Erkalten scheiden sich oft schon in dem Rohr schöne Krystallgruppen des Natronsalzes aus. Nach dem Eindampfen der Lösung im Wasserbade erhält man den Rest in wohlausgebildeten Krystallen. Zur Reinigung wird das Salz mehrmals aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt. Die Mutterlauge enthält stets etwas Monochlorhydrin, das durch die Reaction des Wassers auf das Epichlorhydrin gebildet wird.

Das Salz schwärzt sich beim Erhitzen, bläht sich sehr stark auf, schmilzt dann und hinterläfst schliefslich schwefelsaures Natron und Chlornatrium.

Bei längerem Kochen einer wässerigen Lösung wird ein kleiner Theil des Salzes unter Bildung von Chlornatrium zersetzt.

Aus *Alkohol* krystallisirt das Salz in vier- und sechsseitigen rhombischen Tafeln, welche nach der directen Wasserbestimmung ein Moleculargewicht Wasser zu enthalten scheinen.

1) 0,9941 Grm. zwischen Fliefspapier getrockneten Salzes verloren bei 100° 0,0965 Wasser.

2) 0,2344 Grm. verloren 0,0220 Wasser.

	gefunden		berechnet für
	1)	2)	$C_3H_6ClSO_4Na + H_2O$
H_2O	9,7	9,4	8,4

Aus *Wasser* erhält man das Salz in grofsen glasglänzenden Krystallen des monoklinometrischen Systems.

Die Krystalle zeigen die Combinationen $\infty P . 0P . + P\infty . + mP\infty$. Beobachtet wurden die Winkel $\infty P : \infty P = 112°30'$ und $67°30'$; $\infty P : + P\infty = 105°$; $0P : + P\infty = 118°45'$.

Sehr häufig findet man Zwillingsbildungen, deren Zwillingsfläche eine Prismafläche ist.

Der ausspringende Winkel, den die beiden Individuen bilden, wurde zu 135°2′ beobachtet.

Nicht selten erhält man auch Zwillingskrystalle, welche mit einer Fläche, parallel der Basis, verwachsen sind.

Alle Krystalle sind sehr vollkommen nach der Basis spaltbar.

Das aus der wässerigen Lösung krystallisirte Salz enthält zwei Molecule Krystallwasser, wie es die folgenden Bestimmungen zeigen.

1) 0,7048 Grm. lufttrockenen Salzes verloren bei 100° 0,1088 Wasser.

2) 0,4561 Grm. verloren 0,0663 Wasser.

	gefunden		berechnet für
	1)	2)	$C_3H_6ClSO_4Na + 2H_2O$
H_2O	15,4	14,5	15,5.

Die Analysen des bei 100° getrockneten Salzes lieferten folgende Resultate :

1) 0,1896 Grm. Substanz gaben beim Verbrennen mit chromsaurem Blei und chromsaurem Kali 0,1297 Kohlensäure und 0,0656 Wasser.

2) 0,1730 Grm. gaben 0,1189 Kohlensäure und 0,0544 Wasser.

3) 0,2512 Grm. gaben 0,1740 Kohlensäure und 0,0828 Wasser.

4) 0,1771 Grm. Substanz nach der Carius'schen Methode mit starker Salpetersäure und einem Ueberschufs von saurem chromsaurem Kali (unter Zusatz von salpetersaurem Silber) 6 Stunden lang im zugeschmolzenen Rohr bei 145° erhitzt gaben 0,1192 AgCl und 0,0092 Ag und ferner 0,2141 $BaSO_4$.

5) 0,2135 Grm. Substanz mit starker Salpetersäure bei 145° 6 Stunden erhitzt gaben 0,2673 $BaSO_4$.

6) 0,2073 Grm. Substanz nach der Methode von Kekulé in wässeriger Lösung mit Natriumamalgam behandelt, ergaben bei der Fällung mit Silberlösung 0,1346 AgCl und 0,0108 Ag.

7) 0,3198 Grm. Substanz in Alkohol gelöst und mit alkoholischer Oxalsäure gefällt gaben 0,0861 kohlensaures Natron.

8) 0,2768 Grm. Substanz geglüht, mit Schwefelsäure befeuchtet und nochmals geglüht, gaben 0,0968 schwefelsaures Natron.

	gefunden								berechnet für
	1)	2)	3)	4)	5)	6)	7)	8)	$C_3H_6ClSO_4Na$
C	18,6*)	18,7	18,9	—	—	—	—	—	18,3
H	3,8	3,5	3,7	—	—	—	—	—	3,0
Cl	—	—	—	18,3	—	17,8	—	—	18,1
S	—	—	—	16,6	17,2	—	—	—	16,3
Na	—	—	—	—	—	—	11,7	11,3	11,7
O	—	—	—	—	—	—	—	—	32,6

Das *Ammoniaksalz*, ebenfalls direct dargestellt durch Erhitzen von Epichlorhydrin mit saurem schwefligsaurem Ammoniak bei 100°, bildet eine syrupförmige, nicht krystallisirbare Masse, die sich beim Erhitzen schwärzt, stark aufbläht und ohne Rückstand verbrennt.

Das mittelst kohlensauren Natrons daraus erhaltene Natronsalz wurde als völlig identisch mit dem oben beschriebenen erkannt.

Die *freie Säure* stellt man dar, indem man eine alkoholische Lösung des Natronsalzes mit alkoholischer Oxalsäure

*) Der zu hohe Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt erklärt sich daraus, dafs stets etwas schweflige Säure in die Apparate gelangte. Das Wasser im Chlorcalciumrohr zeigte bei jeder der drei Analysen saure Reaction.

fällt, vom oxalsauren Natron abfiltrirt, das Filtrat eindampft und zur Entfernung etwa noch vorhandenen Natronsalzes mehrmals mit Aether-Alkohol auszieht. Der ätherische Auszug giebt beim Verdunsten die Säure, gewöhnlich noch mit etwas Oxalsäure verunreinigt. In ganz reinem Zustande erhält man die Säure durch Sättigen dieses Rohproducts mit kohlensaurem Blei, Abfiltriren vom oxalsauren Blei und Zersetzen des krystallisirten Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff. Nach dem Eindampfen hinterbleibt ein Syrup von stark sauren Eigenschaften, der sehr begierig Feuchtigkeit aus der Luft anzieht und deshalb bei der Analyse schwankende Resultate ergab.

Das *Bleisalz* $(C_3H_6ClSO_4)_2Pb + 2H_2O$ wurde durch Sättigen der Säure mit kohlensaurem Blei erhalten. Es krystallisirt in dünnen, glasglänzenden, sternförmig gruppirten Prismen, ist sehr leicht in Wasser und verdünntem Weingeist löslich.

1) 0,6755 Grm. lufttrockenen Salzes verloren bei 100° 0,0418 Wasser.

2) 0,4222 Grm. lufttrockenen Salzes gaben 0,2176 schwefelsaures Blei.

3) 0,3595 Grm. bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,1961 $PbSO_4$.

4) 0,2629 Grm. gaben 0,1427 $PbSO_4$.

	gefunden		berechnet für
	1)	2)	$(C_3H_6ClSO_4)_2Pb + 2H_2O$
Pb	—	35,2	35,1
H_2O	6,2	—	6,1

	gefunden		berechnet für
	3)	4)	$(C_3H_6ClSO_4)_2Pb$
Pb	37,2	37,1	37,3.

Das *Barytsalz* $(C_3H_6ClSO_4)_2Ba + H_2O$, welches durch Sättigen der Säure mit Barytwasser gewonnen wurde, bildet perlmutterglänzende, schiefrhombische Tafeln.

0,1513 Grm. des über Schwefelsäure getrockneten Salzes verloren bei 100° 0,0062 Wasser.

	gefunden	berechnet für obige Formel
H_2O	4,1	3,6.

0,1357 Grm. bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,0655 $BaSO_4$.

	gefunden	berechnet für $(C_3H_6ClSO_4)_2Ba$
Ba	28,4	28,7.

Das *Kalksalz* $(C_3H_6ClSO_4)_2Ca + 6H_2O$ wurde durch Sättigen der Säure mit Kalkwasser erhalten. Aus verdünntem Weingeist krystallisirt erscheint es unter dem Mikroscop in vierseitigen, schiefrhombischen Tafeln.

1) 0,0784 Grm. Substanz verloren bei 100° 0,0175 Wasser.

2) 0,3181 Grm. Substanz gaben 0,0620 $CaCO_3$.

	gefunden		berechnet
	1)	2)	
Ca	—	7,8	8,0
H_2O	22,3	—	21,8.

Das *Silbersalz* $C_3H_6ClSO_4Ag + 3H_2O$ wurde durch Sättigen der Säure mit kohlensaurem Silber gewonnen. Es krystallisirt in glänzenden, zu Aggregaten vereinigten Nadeln. Am Licht und bei 100° schwärzt es sich unter Ausscheidung von Silber.

Ueber Schwefelsäure verliert das Salz 2 Mol. Wasser.

0,2212 Grm. verloren 0,0217 Wasser.

	gefunden	berechnet
H_2O	9,8	10,7.

Das über Schwefelsäure getrocknete Salz entspricht der Formel $C_3H_6ClSO_4Ag + H_2O$, wie es folgende Analyse zeigt.

0,1986 Grm. gaben 0,0912 AgCl und 0,0026 Ag.

	gefunden	berechnet
Ag	35,8	36,0.

Bei flüchtiger Betrachtung der oben mitgetheilten Reaction von saurem schwefligsaurem Natron gegen Epichlorhydrin könnte man sich zu dem Schlusse verleiten lassen, das Epichlorhydrin sei eine aldehyd- oder acetonartige Verbindung. Aber wie das Epichlorhydrin vereinigt sich auch das Aethylenoxyd mit saurem schwefligsaurem Natron und bildet damit, wie Erlenmeyer und ich nachgewiesen haben, isäthionsaures Natron.

Es tritt also auch in dieser Beziehung die vollkommenste Analogie des Epichlorhydrins mit dem Aethylenoxyd zu Tage, und man kann sagen, die neugewonnenen Thatsachen stimmen, wie die früher bekannt gewesenen, für die von Erlenmeyer zuerst vertretene Ansicht, dafs die relative Constitution des Epichlorhydrins durch die Formel

$$\begin{array}{l} \quad CH_2Cl \\ \quad \,| \\ \quad CH \\ O\langle\;| \\ \quad CH_2 \end{array}$$

auszudrücken sei.

Erlenmeyer's Laboratorium zu Heidelberg, den 14. Mai 1868.

Ueber ein neues Isomeres des Amylalkohols;

von *A. Wurtz* *).

Indem ich Allyljodür auf Zinkäthyl einwirken liefs, erhielt ich vor einigen Jahren einen Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung und den hauptsächlichsten Eigenschaften des Amylens, nämlich das Aethylallyl $\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_3H_5 \end{matrix}\right\} = C_5H_{10}$. Ich würde keinen Anstand genommen haben, die Identität dieses Körpers mit dem Amylen zu behaupten, wenn ich nicht beobachtet hätte, dafs der Siedepunkt der Jodwasserstoffsäure-Verbindung jenes Körpers um einige Grade höher liegt, als der des jodwasserstoffsauren Amylens. Die Richtigkeit dieser Beobachtung konnte seitdem wiederholt bestätigt werden. Das jodwasserstoffsaure Aethylallyl **) siedet bei 763^{mm} Baro-

*) Compt. rend. LXVI, 1179.

**)

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	30,57	30,30
Wasserstoff	5,53	5,75.

meterstand bei 146°, während der Siedepunkt des jodwasserstoffsauren Amylens bei 129° liegt. Das specif. Gewicht des jodwasserstoffsauren Aethylallyls ist = 1,537 bei 0°, und = = 1,5219 bei 11°.

Bekanntlich wird das jodwasserstoffsaure Amylen durch Silberoxyd bei Gegenwart von Wasser bei gewöhnlicher Temperatur vollständig zersetzt, unter Bildung von Pseudo-Amylalkohol, welcher bei 104° siedet. Das jodwasserstoffsaure Aethylallyl wird unter denselben Umständen nur sehr unvollständig angegriffen; es verhält sich wie das Amyljodür. Destillirt man das Ganze, so geht in beiden Fällen eine Flüssigkeit vom gröfserem specif. Gewicht als das des Wassers über, welche noch Jod enthält aber nach Amylalkohol riecht.

Auf essigsaures Silber wirkt das jodwasserstoffsaure Aethylallyl leichter ein. Man zertheilt das Silbersalz in wasserfreiem Aether, setzt eine äquivalente Menge der Jodwasserstoffsäure-Verbindung dazu, und destillirt nach 24 Stunden. Zuerst geht Aether über, welcher eine gewisse Menge wieder gebildeten Aethylallyls mit sich reifst. Oberhalb 100° destillirt eine saure Flüssigkeit, welche Essigsäure und eine der Jodwasserstoffsäure-Verbindung des Aethylallyls entsprechende Essigsäure-Verbindung enthält. Zur Isolirung der letzteren Verbindung schüttelt man die saure Flüssigkeit mit einer Lösung von kohlensaurem Natrium, entwässert die oben aufschwimmende ölige Schichte mittelst Chlorcalcium und unterwirft sie der Destillation. Die Essigsäure-Verbindung geht bei 133 bis 135° über. Sie ist eine farblose, angenehm aromatisch, aber nicht so durchdringend nach Birnen riechende Flüssigkeit, wie das essigsaure Amyl. Ihr specif. Gewicht ist bei 0° = 0,9222 *).

*)

	Gefunden		Berechnet
Kohlenstoff	64,63	64,81	64,61
Wasserstoff	10,20	11,05	10,76

Kali spaltet sie zu essigsaurem Salz und einem Isoamylalkohol. Die Spaltung geht nicht leicht vor sich, und zur Vervollständigung derselben erhitzt man zweckmäfsig das essigsaure Isoamyl mit einer sehr concentrirten Aetzkalilösung, welche noch Stücke von Aetzkali enthält, auf 120°. Die resultirende Flüssigkeit geht bei der Destillation gröfstentheils bei 115 bis 121° über. Sie riecht dem Amylalkohol sehr ähnlich, aber nicht so durchdringend. Ihr specif. Gewicht ist = 0,8249 bei 0°; für ein anderes Präparat und unter Anwendung einer gröfseren Menge fand ich 0,8260. Der Isoamylalkohol siedet, bei 759^{mm} Barometerstand, bei 120°; die Röhre des Thermometers war von Dampf umgeben *). Er ist unlöslich in Wasser.

Einige Gramme dieses Alkohols wurden bei gewöhnlicher Temperatur mit einer Lösung von übermangansaurem Kalium digerirt und geschüttelt. Die Flüssigkeit entfärbte sich allmälig und erfüllte sich mit einem braunen Niederschlag. Bei der Destillation gab sie eine kleine Menge einer flüchtigen neutralen Flüssigkeit, welche mit zweifach-schwefligsaurem Natrium behandelt wurde. Die entstandenen Krystalle wurden zwischen Fliefspapier geprefst und dann durch Destillation mit kohlensaurem Natrium zersetzt. Es ging eine kleine Menge einer aromatisch riechenden, oberhalb 100° (gegen 103°) siedenden Flüssigkeit über. Dieselbe gab bei der Analyse 68,48 pC. C und 11,78 pC. H; nach der Formel $C_5H_{10}O$ berechnen sich 69,76 pC. C und 11,16 pC. H. Diese Zusammensetzung ist die des Methylbutyryls Friedel's. Jedenfalls beweisen die Analyse und der Siedepunkt der fraglichen Flüssigkeit, dafs der Isoamylalkohol bei der Oxy-

*)

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	65,05	68,18
Wasserstoff	13,72	13,63.

dation durch übermangansaures Kalium eine kleine Menge eines Acetons giebt. Es bildet sich zu gleicher Zeit ein Gemische von Essigsäure und Propionsäure. Die Flüssigkeit, aus welcher das Aceton sich verflüchtigt hatte, gab, nach dem Filtriren mit Schwefelsäure übersättigt und destillirt, ein saures Destillat, welches zu einem Silbersalz umgewandelt wurde; dieses ergab 17,69 pC. C und 1,06 pC. H *).

Bei einem anderen Versuche wurde der Isoamylalkohol mittelst Chromsäure in verdünnter Lösung oxydirt: durch Erhitzen mit 8procentiger Lösung von zweifach-chromsaurem Kalium, die mit Schwefelsäure versetzt war, in geschlossenem Gefäfse. Es bildete sich nur ein Gemische von Essigsäure und Propionsäure, welche beiden Säuren nach Liebig's Verfahren der fractionirten Sättigung von einander getrennt wurden. Die neben der neutralisirten Essigsäure frei gebliebene Propionsäure wurde durch Destillation abgeschieden; ihr Baryumsalz ergab bei 100° getrocknet 47,69 pC. Ba, während die Formel des propionsauren Baryums 48,27 pC. erfordert. Die rückständige Flüssigkeit wurde mit Schwefelsäure versetzt der Destillation unterworfen, und das saure Destillat mit Baryt neutralisirt; ein Baryumsalz wurde erhalten, welches 50,70 pC. Ba enthielt, während das wasserfreie essigsaure Baryum 53,54 pC. erfordert; das analysirte Salz war also ein Gemisch von essigsaurem und propionsaurem Baryum gewesen.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dafs bei Einwirkung oxydirender Agentien der Isoamylalkohol (das Aethylallylhydrat) erst ein Aceton giebt und sich dann zu Propionsäure und Essigsäure spaltet. Ich habe bei dem Oeffnen der Röhren,

*)

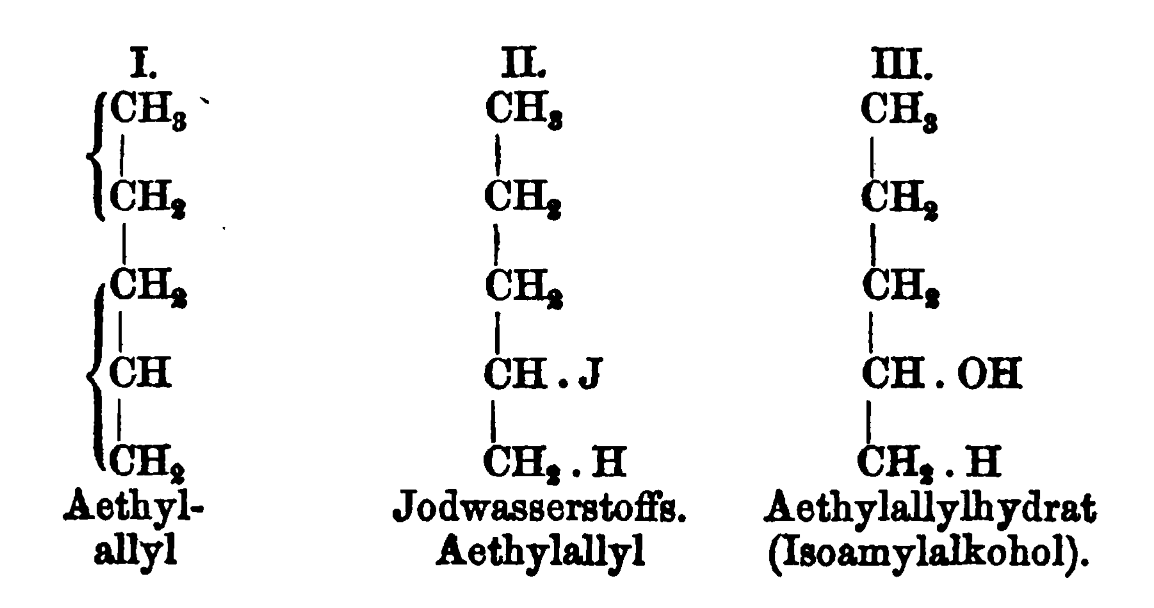
	Essigs. Silber	Propions. Silber
Kohlenstoff	14,37	19,70
Wasserstoff	1,73	2,76.

in welchen ich den Isoamylalkohol mit der Chromsäure erhitzt hatte, kein Entweichen von Kohlensäure wahrgenommen.

Behandelt man das Isoamyljodür mit essigsaurem Silber bei Gegenwart von Aether, so wird eine gewisse Menge Isoamylen (Aethylallyl) frei, welche dann mit dem Aether überdestillirt. Dasselbe wurde zu Bromid umgewandelt, das bei 170 bis 180^0 überging. Durch mehrtägiges Erhitzen dieses Bromids mit Natrium auf 100^0 wurde der Kohlenwasserstoff abermals frei gemacht. Er ging vollständig, unter 759^{mm} Druck, bei 37^0 über. Er wurde wiederum durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure in die Jodwasserstoffsäure-Verbindung übergeführt; die so resultirende Verbindung war mit dem jodwasserstoffsauren Aethylallyl identisch; sie ging bei 145^0 über. Es ist hieraus zu schliefsen, dafs das Aethylallyl, wenn es durch Zersetzung der Jodwasserstoffsäure-Verbindung in Freiheit gesetzt wird, seine Atomgruppirung unversehrt erhält, nicht nur bei seiner Umwandlung in Bromid, sondern auch noch nach der Abscheidung des Broms durch Natrium.

Der in dieser Mittheilung beschriebene Alkohol ist das dritte Isomere des primären Amylhydrats. Die beiden anderen sind das von mir entdeckte Amylenhydrat, und der von Friedel durch Vereinigung von Wassserstoff mit dem Methylbutyryl erhaltene secundäre Alkohol.

Die Constitution des hier von mir beschriebenen Isoalkohols kann mit ziemlich grofser Wahrscheinlichkeit angegeben werden. Derselbe ist vermuthlich Aethylallylhydrat, denn er bildet sich durch Fixirung von der Oxhydryl-Gruppe und 1 At. Wasserstoff auf Aethylallyl. Dieser Kohlenwasserstoff, seine Jodwasserstoffsäure-Verbindung und sein Hydrat werden sehr wahrscheinlich ausgedrückt durch die Formeln:



(**Wurtz** erörtert hier noch die Gründe, welche für diese Constitutionsformeln und namentlich für die dem Allyl beizulegende Formel $CH_2 = CH - CH_2$ sprechen, die Schwierigkeiten, aus der Annahme verschiedener Constitution die verschieden grofse Stabilität solcher isomerer Alkohole und der derivirenden Verbindungen genügend sicher zu erklären, und einige theoretische Fragen bezüglich der verschiedenen Kraft, mit welcher gewisse Atome durch andere in Verbindungen gebunden sein können. *D. R.*)



Berichtigung.

Bd. CXLVII, S. 248, Z. 2 v. u. *ist zu setzen* 0,2086 *statt* 2,086.

Ausgegeben am 20. October 1868.

ANNALEN
DER
CHEMIE UND PHARMACIE.

CXLVIII. Bandes zweites Heft.

Aus dem Laboratorium des Prof. Strecker in Tübingen.

Ueber das Verhalten des Kohlenoxysulfids gegen alkoholische Kalilösung;

von Dr. *Carl Bender*.

Die Leichtigkeit, mit welcher Schwefelkohlenstoff und alkoholische Kalilösung eine Verbindung eingehen, gab die Veranlassung, das Verhalten des von Carl Than zuerst dargestellten und beschriebenen Kohlenoxysulfids (diese Annalen Supplementbd. V, 236) zu alkoholischer Kalilauge zu untersuchen.

Leitet man dieses Gas *) in eine sehr kalt gehaltene concentrirte alkoholische Kalilösung, so wird dasselbe voll-

*) Die Darstellung des Kohlenoxysulfids geschah nach der von Than angegebenen Methode. Um den Schwefelkohlenstoff vollständig zurückzuhalten, reichte jedoch eine mit unvulkanisirten Caoutchoucstücken gefüllte U förmige Röhre nicht aus, denn es liefsen sich immer nicht unbeträchtliche Mengen Schwefelkohlenstoff in einer Kältemischung verdichten. Die mit unvulkanisirtem Caoutchouc gefüllte Röhre befand sich daher bei der Darstellung des Gases in einer Kältemischung aus gestofsenem Eis und Salzsäure, welche eine Temperatur von — 18 bis 23° C. hatte.

ständig absorbirt und nach längerem Einleiten erstarrt die Flüssigkeit vollständig zu einem Krystallbrei. Diese Eigenschaft bedingt die Anwendung einer sehr weiten Zuleitungsröhre, um einer sonst leicht eintretenden Verstopfung vorzubeugen. Die Krystalle werden auf ein Filter gebracht, zwischen Fliefspapier geprefst und aus etwa 50 bis 60° C. warmem Weingeist umkrystallisirt. Die klare filtrirte Lösung der Krystalle wird zu diesem Zwecke am Besten in Eiswasser gestellt, weil bei langsamem Erkaltenlassen leicht eine Zersetzung des Salzes eintritt.

Man erhält so weifse nadelförmige Krystalle, welche dem xanthogensauren Kali sehr ähnlich sehen.

Die Analyse führte zu der Zusammensetzung $C_3H_5KSO_2$:

	berechnet	gefunden
Kohlenstoff	25,00	24,48
Wasserstoff	3,47	3,47
Schwefel	22,22	22,96
Kalium	27,08	27,48.

Dieses Salz ist sehr leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether löslich. An der Luft zerfliefst es nicht. In wenig Wasser gelöst gewahrt man, wie bei allen leicht löslichen Substanzen, eine beträchtliche Temperaturerniedrigung.

Bei dem Erhitzen fängt es schon bei 100° C. an sich zu zersetzen und zerfällt bis 170° C. in Kohlenoxysulfid, Einfach-Schwefeläthyl und kohlensaures Kali. Erhitzt man nämlich das über Schwefelsäure getrocknete Salz in einer Retorte im Paraffinbade auf 170 bis 180° C., so sammelt sich in der Vorlage eine ölige Flüssigkeit an, welche deutlich den Geruch nach Schwefeläthyl zeigt, und es entweicht zugleich ein Gas, welches in Barytwasser geleitet augenblicklich kohlensauren Baryt abscheidet, während die Lösung Schwefelbaryum enthält. Das von Than dargestellte Kohlenoxysulfid zeigt die nämlichen Eigenschaften. Der Rückstand besteht aus kohlensaurem Kali.

Eine über Schwefelsäure getrocknete abgewogene Quantität der ursprünglichen Substanz hinterliefs bei längerem Erhitzen im Luftbade auf 170° C. 50,00 pC. Rückstand. Derselbe war von weifser Farbe, zerflofs beim Liegen an der Luft und veränderte beim Erhitzen zum Glühen sein Gewicht nicht. Er bestand aus wesentlich reinem kohlensaurem Kali. Die Zersetzung geht daher nach folgender Gleichung vor sich :

$$2\,C_3H_5KSO_2 = COS + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}S + \left.\begin{matrix}CO\\K_2\end{matrix}\right\}O_2.$$

In wässeriger Lösung erfolgt die Zersetzung des Salzes beim Erwärmen unter Aufnahme der Elemente des Wassers. Es entweicht ein leicht entzündliches, mit blauer Flamme unter Abscheidung von Schwefel brennbares Gas, welches in Barytwasser geleitet kohlensauren Baryt niederschlägt, während in der Flüssigkeit Schwefelbaryum enthalten ist; das Gas war also Kohlenoxysulfidgas. In der erhitzten Lösung der Substanz findet sich Schwefelalkali und kohlensaures Kali. Die Zersetzungsgleichung ist daher folgende :

$$2\,C_3H_5KSO_2 + 2\,H_2O = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S + \left.\begin{matrix}CO\\K_2\end{matrix}\right\}O_2 + 2\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O + COS.$$

Auch beim Erhitzen der alkoholischen Lösung des Salzes entweicht Kohlenoxysulfid, während die erwärmte Lösung einen krystallinischen Niederschlag absetzt und zugleich Schwefelalkali gebildet wird. Der krystallinische Niederschlag ward nicht näher der Untersuchung unterworfen.

Ein Salz von der oben angegebenen Zusammensetzung erhielt Debus (diese Annalen LXXV, 128) durch Zersetzung des s. g. *äthersulfokohlensauren Aethyloxyds* mit alkoholischer Kalilösung. Die Zersetzung erfolgt dabei nach der Gleichung :

$$CS_2O(C_2H_5)_2 + KOH = CSO_2(C_2H_5)K + C_2H_5\,.\,SH.$$

Als weitere Bildungsweise führt Debus die Zersetzung des s. g. kohlensauren Schwefeläthyls durch Kalihydrat oder Kaliumsulfhydrat an, wobei im ersteren Falle als Nebenproduct *Alkohol*, im zweiten Falle *Mercaptan* entsteht.

Chancel erhielt die gleiche Verbindung durch Einleiten von Kohlensäure in eine alkoholische Lösung von Kaliummercaptid.

Kolbe gab ihr den Namen schwefeläthylkohlensaures Schwefelkalium oder kohlensaures Aethylkaliumsulfuret.

Die von Debus angegebenen Reactionen des letzteren Salzes gleichen den Reactionen der aus Kohlenoxysulfid dargestellten Verbindung fast vollkommen, so dafs kein Zweifel an der Identität beider Körper bleibt.

Durch Zusatz einer Bleizuckerlösung zu der wässerigen Lösung des aus Kohlenoxysulfid dargestellten Salzes erhält man den characteristischen weifsen krystallinischen Niederschlag, welcher im Ueberschufs des Fällungsmittels löslich ist.

Durch eine Lösung von Kupfervitriol entsteht ein gelber harzartiger Niederschlag.

Die Reactionen des letzteren Salzes unterscheiden sich nur wesentlich in der Reaction mit Sublimatlösung.

Debus führt bei dem von ihm dargestellten Salze an, dafs auf Zusatz von Sublimatlösung zu der wässerigen Lösung desselben nur eine schwache Fällung entsteht und auf der Oberfläche der Flüssigkeit sich ein gelbes Oel abscheidet.

Bei dem von mir dargestellten Salze entsteht in diesem Falle ein reichlicher weifser Niederschlag in krystallinischen Blättchen, welcher durch überschüssige Sublimatlösung leicht gelöst wird. Der schön weifse Niederschlag nimmt beim Stehen eine gelbliche Färbung an und zersetzt sich beim Erhitzen unter Bildung eines röthlich-gelben krystallinischen Körpers.

Auch erwähnt Debus nicht, dafs der durch salpetersaures Silberoxyd entstehende weifse käsige Niederschlag bei weiterem Zusatz von Silberlösung leicht gelöst wird.

Bei den Reactionen mit den schwefelsauren Salzen von Cadmiumoxyd, Zinkoxyd und Nickeloxydul wäre noch hinzuzufügen, dafs bei Cadmiumoxydlösung erst nach einiger Zeit, rascher beim Erwärmen ein gelber Niederschlag, bei Zinkoxydlösung beim Stehen alsbald ein weifser Niederschlag, bei Nickeloxydullösung durch Erwärmen ein grünlich-brauner Niederschlag entsteht.

Als weitere Reactionen der wässerigen Lösung des Salzes sind noch folgende anzuführen :

Eisenchlorid erzeugt einen gelben Niederschlag, der rasch eine röthlich-gelbe Farbe annimmt und durch Erwärmen nicht weiter verändert wird.

Eine frisch bereitete Eisenvitriollösung giebt anfänglich keinen Niederschlag, nach einiger Zeit wird jedoch die Flüssigkeit trübe und es scheidet sich am Boden ein tief schwarzer Niederschlag ab. Rascher geht diese Umwandlung beim Erwärmen vor sich.

Goldchlorid bildet einen gelblich-weifsen Niederschlag, der nach einiger Zeit grau bis graubraun wird.

Kobaltchlorid giebt anfänglich keinen Niederschlag. Nach längerem Stehen, rascher beim Erhitzen, setzt sich ein tief schwarzer Niederschlag ab.

Eine Lösung von übermangansaurem Kali wird unter Abscheidung eines braunen Niederschlags entfärbt.

Bezüglich der näheren Constitution obiger Verbindung sind drei Fälle denkbar, welche in folgender Weise dargestellt werden können :

$$CS\left\langle\begin{matrix}OC_2H_5\\OK\end{matrix}\right.$$

$$CO\left\langle\begin{matrix}SC_2H_5\\OK\end{matrix}\right.$$

$$CO\left\langle\begin{matrix}OC_2H_5\\SK.\end{matrix}\right.$$

Die Bildungsweise des Körpers aus Kohlensäure und Kaliummercaptid, sowie aus Kohlenoxysulfid, ferner die Zersetzung des Körpers bei trockenem Erhitzen und in wässeriger Lösung lassen das Radical ƟƟ darin vermuthen; doch bleibt es ungewifs, ob der Schwefel mit Aethyl oder mit Kalium verbunden ist.

Die Zersetzungsproducte bei der trockenen Erhitzung des Salzes, wobei der Schwefel in Verbindung mit Aethyl austritt, sprechen für die Constitutionsformel

$$\text{ƟƟ}\left\langle\begin{matrix}\text{SƟ}_2\text{H}_5\\ \text{ƟK.}\end{matrix}\right.$$

Da aber bei Erhitzung der wässerigen Lösung Schwefelkalium neben Alkohol, Kohlenoxysulfid und kohlensaurem Kali gebildet wird, so erschiene die Constitutionsformel

$$\text{ƟƟ}\left\langle\begin{matrix}\text{Ɵ Ɵ}_2\text{H}_5\\ \text{SK}\end{matrix}\right.$$

eben so gerechtfertigt.

Nach der von Debus beobachteten Bildungsweise aus Xanthogensäureäther und Kalihydrat wäre die Constitutionsformel

$$\text{ƟS}\left\langle\begin{matrix}\text{Ɵ Ɵ}_2\text{H}_5\\ \text{ƟK}\end{matrix}\right.$$

anzunehmen.

Die Thatsache jedoch, dafs bei allen Zersetzungen des Salzes, sei es durch blofses Erhitzen oder durch Kochen der wässerigen oder alkoholischen Lösung, der Schwefel so leicht mit Kalium oder Aethyl in Verbindung tritt, macht eine Bindung des Schwefels an Kohlenstoff mit beiden Affinitäten unwahrscheinlich.

Wenn es auch nicht möglich ist, aus den angegebenen Reactionen die dem Körper in Wirklichkeit zukommende Constitutionsformel aufzustellen, so zeigen dieselben doch die grofse Leichtigkeit, mit welcher Schwefel und Sauerstoff ihre

Plätze wechseln können, und somit die Schwierigkeit, aus einer oder wenigen Umsetzungen der Körper ihre Constitutionsformeln abzuleiten.

Tübingen, Laboratorium des Hrn. Prof. Dr. Strecker. Juni 1868.

Ueber Pimarsäure und ihre Modificationen;

von Dr. *Julius Duvernoy* *).

Die Pimarsäure wurde zuerst von Laurent **) in dem Harz von Pinus maritima aufgefunden, und von ihm als eine neue Säure beschrieben. Ihre Zusammensetzung fand er entsprechend der Formel $\mathrm{C_{20}H_{30}O_2}$, sie ist demnach isomer mit Sylvinsäure, für welche H. Rose ***) und Trommsdorff †) dieselbe Zusammensetzung gefunden hatten, soll sich aber von dieser durch das Verhalten ihres Bleisalzes und hauptsächlich durch die abweichende Krystallform wesentlich unterscheiden. Im luftleeren Raume destillirt verwandelt sie sich nach Laurent in eine mit der Sylvinsäure in allen Beziehungen übereinstimmende Säure. Spätere Untersuchungen von Siewert ††) bestätigten zwar die Formel $\mathrm{C_{20}H_{30}O_2}$, doch zeigten sich wesentliche Differenzen von Laurent's Angaben in Bezug auf den Schmelzpunkt der Pimarsäure und ihr Verhalten bei der Destillation. Nach

*) Auszug aus Dessen Inaugural-Dissertation, Tübingen 1865.

**) Ann. chim. phys. [2] LXXII, 383.

***) Diese Annalen XIII, 174.

†) Daselbst XIII, 169.

††) Zeitschr. für ges. Naturw. XIV, 311.

Maly's *) neueren Untersuchungen über die krystallinische Säure des Colophoniums erschienen diese Thatsachen zweifelhaft, insofern Maly der Sylvinsäure die Formel $G_{44}H_{64}\Theta_5$ giebt, sie für zweibasisch und identisch mit der Pimarsäure erklärt. Die Revision dieser Angaben schien geboten und bei deren Untersuchung erhielt ich folgende Resultate.

Zur Darstellung der Säure wurde der im Handel vorkommende französische Galipot, welcher von Pinus maritima de Candolle abstammt (Pinus pinaster Ait.), benutzt. Das gepulverte Harz mit ziemlich verdünntem Alkohol unter Umschütteln zwei Tage in Berührung gelassen, gab an denselben nur ätherisches Oel und unkrystallinische Harzsäure ab. So lange die zurückbleibende Masse noch nicht völlig extrahirt war, wurde der Alkohol stark gelb gefärbt. Nach mehrmaligem Auswaschen mit Alkohol blieb eine körnige Masse, welche aus heifsem Alkohol umkrystallisirt wurde, und schon nach zweimaliger Krystallisation eine farblose Säure lieferte. Die Säure bildet harte körnige Krusten, die unter dem Mikroscop als gut ausgebildete Rechtecke erscheinen. Sie ist in Wasser absolut unlöslich, schwer in kaltem, leicht in kochendem Alkohol und Aether. Sie schmilzt bei 149° C. und siedet über 320° C. Laurent hat als Schmelzpunkt 125° C. und Siewert 155° angegeben. Als Siedepunkt giebt Siewert offenbar durch Druckfehler 182° C. an.

Die Analyse wurde mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrom gemacht.

I. 0,2070 Grm. Substanz gaben 0,601 $G\Theta_2$ und 0,186 $H_2\Theta$.

II. 0,1755 Grm. Substanz gaben 0,5095 $G\Theta_2$ und 0,1580 $H_2\Theta$.

*) Journal für practische Chemie LXXXVI, 111 und diese Annalen CXXIX, 94.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C_{20}	79,47	79,23	79,12
H_{30}	9,93	9,95	10,00
O_2	10,60	—	—
	100,00.		

Aus der Lösung der Säure in überschüssiger sehr verdünnter warmer Natronlauge schied sich beim Erkalten das Natronsalz als eine Masse kleiner glänzender Krystalle ab, die aus Alkohol umkrystallisirt wurden. Rein bildet das Natronsalz grofse schön perlglänzende Blättchen.

Es ist in kaltem Wasser beinahe unlöslich, in heifsem, sowie in Alkohol und Aether leicht löslich. Viel Wasser zerlegt es in saures Salz und freies Natron.

Bei 100° getrocknetes Salz gab bei der Analyse die Zusammensetzung $C_{20}H_{29}NaO_2$.

0,3660 Grm. Substanz gaben 0,2960 H_2O, 0,9944 CO_2 und 0,060 Na_2OCO_2.

	Berechnet	Gefunden
C_{20}	74,07	74,12
H_{29}	8,97	8,96
Na	7,09	7,12
O_2	9,87	—
	100,00.	

Zwei Natronbestimmungen des bei 100° getrockneten Salzes gaben 6,90 und 6,93 pC.

I. 0,955 Grm. Substanz gaben 0,2095 Na_2OSO_3.

II. 0,5235 Grm. Substanz gaben 0,1120 Na_2OSO_3.

Das krystallisirte Salz enthält 4 Atome H_2O, welche es bei 100° C. abgiebt. 0,6865 Grm. lufttrockenes Salz gaben bei 100° 0,157 H_2O ab. Höheres Erhitzen, bis zu 140° C., bewirkt keinen Gewichtsverlust.

Trägt man die Säure in heifse alkoholische Kalilösung, bis nur schwache alkalische Reaction zu bemerken ist, so

scheidet sich das Kalisalz krystallinisch ab. Dasselbe ist in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich. Es hat die Zusammensetzung $C_{20}H_{29}KO_2 + 2\, C_{20}H_{30}O_2$. Das lufttrockene Salz ist wasserfrei, es schmilzt bei 121° C.

0,855 Grm. Salz liefsen nach dem Verbrennen 0,0620 K_2OCO_2 zurück, welche entsprechen 4,09 pC. K.

Die Formel verlangt 4,12.

Ein neutrales Kalisalz wurde nur einmal in kleiner Menge erhalten.

Pimarsäure und wässeriges Ammoniak geben lange seideglänzende Nadeln eines in Wasser löslichen, aber durch viel Wasser zersetzbaren Ammoniaksalzes. Eine Stickstoffbestimmung ergab mir 2,1 pC. N.

0,3165 Grm. Substanz gaben 0,048 Pt, was der Formel

$$C_{20}H_{29}NH_4O_2 + C_{20}H_{30}O_2,$$

entspricht, welche 2,2 pC. N verlangt.

Das Magnesia-, Kalk-, Baryt-, Strontian- und Bleisalz lassen sich aus dem Natronsalz leicht darstellen und aus Alkohol und Aether reinigen.

Pimarsaures Silberoxyd ist ein weifser Niederschlag, der am Licht leicht roth wird.

I. 0,774 Grm. bei 100° getrocknetes Silbersalz gaben 0,203 Ag.

II. 0,3595 „ „ „ „ „ „ 0,094 Ag.

Für die Formel $C_{20}H_{29}AgO_2$ werden verlangt 26,40 Ag.

Der Versuch I. ergab	II.
26,23	26,15.

Laurent und Siewert hatten alle diese Salze als unkrystallinisch bezeichnet; hauptsächlich hatte Laurent die Unkrystallisirbarkeit des Bleisalzes als Unterschied zwischen Pimarsäure und Sylvinsäure angegeben. Ich erhielt jedoch auch das Bleisalz aus Aether krystallisirt.

Pimarsaures Silber und Jodäthyl wirken leicht auf einander ein. Es läfstsich aus dem Product der Einwirkung mit Aether eine Masse ausziehen, die nach dem Verdunsten des-

selben harzartig uud gelb gefärbt zurückblieb. Mit alkoholischer Kalilösung wird daraus die unveränderte Pimarsäure erhalten. Alkoholisches Ammoniak ist selbst bei 120 bis 125° C. ohne Einwirkung auf dieselbe.

Phosphorchlorid und Pimarsäure wirken ebenfalls unter Entwickelung von Salzsäure auf einander ein. Das Product ist eine gelbrothe ölige Flüssigkeit, welche sich nicht unzersetzt destilliren läfst und mit Wasser Pimarsäure abscheidet. Beim Erhitzen desselben tritt unter Entwickelung von Phosphorwasserstoff und Phosphorchlorür ein Körper auf, der sich weder mit Wasser noch mit Ammoniak oder Kali in Lösung bringen läfst.

Leitet man Chlorwasserstoffsäure in alkoholische Lösung von Pimarsäure, so erwärmt sie sich und wird braun und scheidet plötzlich einen krystallinischen Niederschlag ab. Derselbe ist eine modificirte Pimarsäure, insofern sich aus seiner ammoniakalischen Lösung eine Gallerte abschied und nicht wie bei der Pimarsäure ein krystallinisches Ammoniaksalz.

Die freie Säure kann aus Alkohol als unter dem Mikroscop erkennbare abgestumpfte Dreiecke krystallisirt erhalten werden. Sie schmilzt bei 143° C.

Bei der Destillation der Pimarsäure erhielt ich ein gelbes durchsichtiges sprödes Harz, das sich in Alkohol löste, welche Lösung nach einigen Tagen keine Krystalle absetzte. Das Ammoniaksalz dieser Säure ist als eine Gallerte erhalten worden, welche sich erst nach einigen Tagen in eine Masse nadelförmiger Krystalle umgewandelt hat. Der Schmelzpunkt der freien Säure liegt bei 129° C. Das Destillationsproduct ist also nicht unveränderte Pimarsäure, wie S i e w e r t angiebt.

Aus Colophonium stellte ich mir die Sylvinsäure dar, deren Schmelzpunkt bei 129° liegt. Mit Ammoniak gab sie eine gleiche Gallerte, wie die destillirte und die mit Salzsäure modificirte Pimarsäure.

Beide Modificationen der Pimarsäure wirken circularpolarisirend und zwar linksdrehend.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dafs die Zusammensetzung der Pimarsäure ausgedrückt wird durch die Formel $Є_{20}H_{30}Θ_2$, dafs dieselbe durch Destillation und durch Einwirkung von Salzsäuregas in eine andere Modification verwandelt wird, welche mit der Sylvinsäure identisch zu sein scheint. Diese Thatsachen stehen im directen Widerspruch mit den Angaben Maly's, dafs in dem Harz der Coniferen eine einzige, von ihm Abietinsäure genannte Säure enthalten sei.

Meine Resultate stimmen im Wesentlichen mit den früheren von H. Rose, Trommsdorff, Laurent und Siewert überein.

Ueber einige Bestandtheile des Copaivabalsams;

von Dr. *Emil G. Straufs.*

Der Copaivabalsam stammt bekanntlich von verschiedenen Copaiferaarten ab, aus denen er nach dem Anbohren oder Einschneiden ausfliefst und gewonnen wird. Es scheint, dafs er, je nach der Species, je nach dem Alter der Bäume, welche ihn liefern, oder vielleicht auch aus anderen Ursachen nicht immer die nämlichen Bestandtheile enthält, und jedenfalls ein Gemisch in sehr veränderlichen Verhältnissen von ätherischem Oel, krystallisirbaren und amorphen Harzsäuren und theilweise auch indifferenten Harzen ist, wie die vielfachen Untersuchungen von Procter *), Stöckhardt **),

*) Pharm. Centralbl. 1851, S. 590.

**) Daselbst 1844, S. 466.

Ulex *), Stoltze **), Gerber ***) und Anderen gezeigt haben.

Das ätherische Oel des Balsams wurde zuerst von Blanchet †), dann von Soubeiran und Capitaine ††) einer chemischen Untersuchung unterworfen, welche fanden, dafs seine Zusammensetzung der Formel C_5H_8 entspricht, sowie, dafs es mit Salzsäure eine krystallinische Verbindung $C_{10}H_{16} . 2HCl$ liefert. Ein davon verschiedenes Oel erhielten Soubeiran und Capitaine, sowie Posselt †††) aus einem brasilianischen Copaivabalsam, welches nicht unzersetzt destillirbar war, übrigens die gleiche Zusammensetzung wie das obige Oel besafs, und als *Paracopaivaöl* bezeichnet wurde.

Der zweite, wohl characterisirte Bestandtheil des Copaivabalsams ist als *Copaivasäure* oder α-Harz von Berzelius bezeichnet worden. Er zeichnet sich durch leichte Krystallisirbarkeit, Löslichkeit in Ammoniak, woraus er beim Verdunsten sich krystallinisch abscheidet, sowie durch Löslichkeit in kaltem Steinöl aus. Seine durch die Analysen von H. Rose und Hess festgestellte Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{20}H_{30}O_2$, wonach er isomer mit der Pimarsäure und ähnlichen Harzsäuren ist.

Eine andere krystallisirte Harzsäure fand Fehling *) in einem Parabalsam als Bodensatz abgeschieden, der im Jahr 1839 in grofser Menge nach Europa eingeführt worden

---

*) Pharm. Centralbl. 1853, S. 176.

**) Berliner Jahrb. für Pharm. XXVII, 179.

***) Brandes' Archiv XXX, 147.

†) Diese Annalen VII, 156.

††) Journal de pharm. XXVI, 70.

†††) Diese Annalen LXIX, 68.

*) Daselbst XL, 110.

war. Auch diese Säure schied sich beim Verdunsten in schönen regelmäfsigen Krystallen ab, die bei 120° schmolzen und deren Zusammensetzung und Aequivalent durch die Formel $C_{20}H_{28}O_3$ sich ausdrücken läfst.

Posselt*) fand in einem Copaivabalsam gar keine Harzsäure, sondern wesentlich nur indifferente unkrystallisirbare Harze.

Es schien daher nicht ohne Interesse, die jetzt unter dem Namen *Maracaïbobalsam* (von Columbien) im Handel vorkommende Sorte Copaivabalsam einer näheren Untersuchung zu unterwerfen, welche ich unter der Leitung des Herrn Professor Strecker ausgeführt habe.

Der Balsam hatte die Consistenz eines Syrups und eine weingelbe Farbe; sein specifisches Gewicht betrug 0,990 bei 15° C.

Er löste sich in Alkohol, sowie in Aether und Benzol in allen Verhältnissen. Mit Ammoniak bildete er eine klare Flüssigkeit, die auf weiteren Zusatz von Wasser sich milchig trübte. Mit Magnesia bildete er eine plastische seifenartige Masse. Concentrirte Salpetersäure, sowie concentrirte Schwefelsäure ertheilten demselben eine braunrothe Färbung. Beim Erhitzen zeigte er keinen terpentinartigen Geruch.

Nachdem ich erkannte, wie zeitraubend es ist, den Balsam durch Destillation mit Wasser seines ätherischen Oeles zu berauben, machte ich den Versuch, ob diese Trennung des ätherischen Oeles durch Kochen mit verdünnter Natronlauge nicht ebenfalls bewirkt werden könnte. Ich erhitzte zu diesem Zwecke eine Portion Copaivabalsam mit verdünnter Natronlauge bis zum Kochen, wodurch sich auf der Oberfläche der gröfste Theil des ätheri-

---

*) a. a. O.

schen Oeles abscheidet. Das ätherische Oel und die klare alkalische Lösung der Harze wurden mittelst eines Hebers getrennt.

Das ätherische Oel behandelte ich nun mit Chlorcalcium, um es wo möglich wasserfrei zu erhalten. Durch Rectification wurde dasselbe wasserhell erhalten; es hatte einen angenehm aromatischen Geruch, einen bitteren brennenden Geschmack.

Sein spec. Gewicht war 0,921 bei einer Temperatur von 10° C.

Sein Siedepunkt lag bei einer Temperatur von 250 bis 260° C.

Was seine Löslichkeit in Weingeist betrifft, so löst es sich in ungefähr drei Theilen absoluten Weingeists in der Kälte; in der Wärme dagegen löst es sich in weniger Weingeist auf, scheidet sich aber beim Erkalten wiederum ab. In Aether, Benzol und in Chloroform ist dasselbe ebenfalls löslich.

Verdünnte Salpetersäure ertheilte meinem Oele eine gelbe, Salpetersäure von 1,40 ertheilte demselben eine intensiv rothe Färbung. Nach einigen Minuten jedoch trat eine heftige Einwirkung (ohne Erwärmen) auf das ätherische Oel ein, unter Entwickelung von Untersalpetersäure und Bildung einer harzartigen Masse. Die harzartige Masse wurde im Wasserbade mit der darüber stehenden Flüssigkeit eingedampft, worin sie sich nach einiger Zeit vollständig löste. Die eingedampfte Flüssigkeit hinterliefs einen trockenen harzartigen Rückstand, der sich in Kalilauge mit rother Farbe löste. Ich versetzte die kalische Lösung mit Salzsäure. Es schied sich hierdurch aus der Lösung ein amorpher Körper ab, der in Weingeist löslich war. Da ich denselben blofs in kleiner Menge darstellte, konnte ich ihn auf sein Krystallisationsvermögen nicht näher untersuchen.

Um die Zusammensetzung meines ätherischen Oeles zu prüfen, verbrannte ich dasselbe mit Kupferoxyd und chlorsaurem Kali.

	Substanz	Kohlensäure	Wasser
I.	0,19525	0,6175	0,212
II.	0,0965	0,305	0,107
III.	0,3703	1,172	0,3935.

In Procenten :

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	86,2	86,1	86,3
Wasserstoff	12,0	12,2	12,8.

Diese Analysen zeigten mir in ihrer Uebereinstimmung, dafs das ätherische Oel noch ungefähr 2 pC. Wasser enthält. Auf wasserfreies ätherisches Oel berechnet ergeben sich folgende Zahlen, welche mit der von Blanchet, Soubeiran und Capitaine angenommenen Zusammensetzung des Copaivaöls übereinstimmen.

	Berechnet	I.	II.	III.
C_5	88,2	87,9	87,7	88,1
H_8	11,8	12,0	12,2	11,8
	100,0.			

Die seither für das Copaivaöl angenommene Formel war $C_{10}H_{16}$. Da aber der Siedepunkt des ätherischen Oeles bei einer so hohen Temperatur liegt, gegenüber den die Formel $C_{10}H_{16}$ führenden ätherischen Oelen, so schien es mir wahrscheinlicher, dafs die Molecularformel des Copaivaöls doppelt so grofs sei. Ich bestimmte die Dampfdichte des ätherischen Oeles, und stellte deshalb durch abermaliges Zusammenbringen mit Chlorcalcium und Rectification mir vollkommen reines und wasserfreies Oel dar.

Die Bestimmung der Dampfdichte wurde nach der Methode von Dumas und zwar im Oelbade ausgeführt, wobei folgende Data erhalten wurden :

Volum der Glaskugel	238 CC.
Temperatur	19° C.
Barometerstand	0,706 M.
Zuschmelzungstemperatur	300° C.
Uebergewicht des mit Dampf gefüllten Ballons	0,8845 Grm.
Zurückgebliebene Luft	0

Mit Berücksichtigung des Glasausdehnungscoëfficienten berechnet sich das spec. Gewicht des Dampfes aus obigen Daten zu 9,5.

Die Dampfdichte des Terpentinöls und der analogen Camphene beträgt aber nur die Hälfte davon, nämlich 4,7, und wir haben daher allen Grund, die Molecularformel des Copaivaöls als die doppelte des Terpentinöls, also zu $C_{20}H_{32}$ anzunehmen. Die theoretische hieraus berechnete Dampfdichte $\frac{272}{28,9} = 9,4$ stimmt mit der oben gefundenen gut überein.

Metacopaivasäure $C_{22}H_{34}O_4$.

Nachdem ich das ätherische Oel von der untenstehenden Lösung der Harze getrennt hatte, versetzte ich die klare alkalische Harzlösung mit einer wässerigen Lösung von Chlorammonium. Es entstand hierdurch ein bedeutender Niederschlag, der aus den in Salzlösungen unlöslichen Harzseifen, sowie aus dem in der Flüssigkeit noch gelösten ätherischen Oele bestand. Die darüber stehende ammoniakalische Flüssigkeit wurde durch angenäfstes Filtrirpapier filtrirt und dann mit Salzsäure versetzt.

Die Salzsäure brachte einen weifsen flockigen Niederschlag hervor, der auf der Flüssigkeit schwamm.

Ich brachte denselben auf einen Trichter, liefs ablaufen und wusch so lange mit kaltem destillirtem Wasser nach, bis das ablaufende Wasser frei von Salzsäure war.

Die Säure wurde erst an der Luft vollständig getrocknet, dann in kochendem Weingeist gelöst und der Krystallisation bei möglichst niederer Temperatur überlassen. Auf diese Weise scheidet sich die Säure aus ihrer weingeistigen Lösung in krystallinischen Blättern ab, die durch wiederholte Umkrystallisation vollständig farblos wurden.

Die Menge der Säure im Copaivabalsam ist sehr gering, weshalb blofs wenn mit gröfseren Quantitäten gearbeitet wird befriedigende Resultate erzielt werden können.

Die Säure ist weifs, in Blättern krystallisirt, in Wasser unlöslich, in Weingeist dagegen, so wie in Aether leicht löslich. In Steinöl ist dieselbe erst beim Erwärmen löslich. In Kalilauge so wie in Ammoniak löst sie sich mit Leichtigkeit.

Eine neutrale ammoniakalische Lösung der Säure giebt mit Silber-, Baryt-, Kalk- und Bleisalzen einen weifsen Niederschlag, mit Kupfersalzen einen bläulich-grünen Niedersclag. Die alkoholische Lösung reagirt sauer. Kohlensäure wird aus ihren Salzen durch die Säure ausgetrieben.

Sie schmilzt bei 205 bis 206° C.

Durch folgende Analysen wurde ihre Zusammensetzung festgestellt :

	Substanz	Kohlensäure	Wasser
I.	0,257	0,6875	0,2115
II.	0,2253	0,5980	0,1850
III.	0,2940	0,7785	0,244.

In Procenten :

	I.	II.	III.
Ɵ	72,6	72,4	72,2
H	9,2	9,1	9,2.

Die Formel $Ɵ_{22}H_{34}Θ_4$ verlangt 72,9 pC. Ɵ und 9,4 pC. H.

Das Silbersalz, durch Fällen einer neutralen Lösung der Säure in Ammoniak mit salpetersaurem Silberoxyd dargestellt, ist ein in Wasser schwer und in Ammoniak leicht löslicher

Körper. Die lufttrockene Verbindung enthält ein Atom Wasser, welches bei 150° vollständig entweicht.

Die Verbrennung mit Sauerstoff im Platinschiffchen gab folgende Zahlen :

	Substanz	Kohlensäure	Wasser	Silber
I.	0,417	0,6895	0,219	0,1515
II.	0,3175	0,5175	0,168	0,1155
III.	0,3185	—	—	0,1160.

In Procenten :

	Berechnet	Gefunden		
	$C_{22}H_{32}Ag_2O_4 + H_2O$	I.	II.	III.
C	44,4	45,0	44,4	—
H	5,7	5,8	5,9	—
Ag	36,3	36,3	36,4	36,4.

0,3395 Grm. Silbersalz verloren bei 150° C. 0,011 Wasser.

	Berechnet	Gefunden
H_2O	3,03	3,2.

Das Kupfersalz hat die Formel $C_{22}H_{32}Cu_2O_4 + H_2O$ nach folgenden Analysen :

	Substanz	Wasserverlust	Kupferoxyd
I.	0,593	0,0265	0,1045
II.	0,5095	0,0200	0,0915.

In Procenten :

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
Wasser	4,0	4,4	3,9
Kupferoxyd	17,9	17,6	17,9.

Ein basisches Bleisalz erhält man durch Fällen des Ammoniaksalzes mit Bleizucker als weifsen Niederschlag. Das Natronsalz bildet sehr hygroscopische Krystalle.

Die hier beschriebene Metacopaivasäure stimmt in mehreren Eigenschaften mit der von Dr. Werner *) aus Gur-

*) Jahresber. f. Chemie u. s. w. für 1862, S. 461.

gunbalsam dargestellten Gurgunsäure. Zusammensetzung der freien Säure und ihrer Silbersalze ist die gleiche, nur differiren sie in ihrem Schmelzpunkt. Derselbe liegt bei der Gurgunsäure um 14 bis 15^0 höher.

Aufser dieser Säure sind jedoch noch zwei andere sauer reagirende Körper in dem Copaivabalsam enthalten, welche ich übrigens nicht weiter untersucht habe; sie finden sich in dem durch Chlorammonium in der alkalischen Lösung erzeugten Niederschlag. Sie unterscheiden sich durch ihre Löslichkeit in Steinöl, in welchem nur die eine löslich ist. Sie sind beide nicht krystallisirbar.

Durch meine Untersuchung kann ich es als entschieden ansehen, dafs der sogenannte Maracaïbobalsam dasselbe flüchtige Oel enthält, wie der gewöhnliche Copaivabalsam, von dem er sich aber durch das Vorkommen der Metacopaivasäure unterscheidet, während ersterem dagegen die krystallisirbare Copaivasäure fehlt. Sehr wahrscheinlich erscheint es ferner, dafs das Woodöl (Gurgunbalsam) mit dem Maracaïbobalsam die gleiche krystallisirbare Säure und dasselbe flüchtige Oel enthält, während es noch ganz unbestimmt bleibt, ob diese beiden Balsame auch die nämlichen unkrystallisirbaren Harzsäuren enthalten.

Die Beziehung der Metacopaivasäure zum ätherischen Oele läfst sich durch eine einfache Formel ausdrücken. Als zweibasische Säure enthält die Metacopaivasäure zweimal die Gruppe $\text{€}\Theta_2H$ und es kommt ihr die Formel $\text{€}_{20}H_{32}.2\,\text{€}\Theta_2H$ zu.

Der Kohlenwasserstoff $\text{€}_{20}H_{32}$ hat die Zusammensetzung des ätherischen Oels im Balsam.

Ueber Toluylenharnstoff;

von *Demselben.*

Aehnlich wie das cyansaure Ammoniak sich isomer in Harnstoff umwandeln läfst, kann man bekanntlich auch die cyansauren Salze vieler Ammoniakbasen in sogenannte *zusammengesetzte Harnstoffe* verwandeln, d. h. in Carbamid, worin ein oder mehrere Wasserstoffatome durch Alkoholradicale vertreten sind. Während nun aber von den Monaminen grofsentheils schon die Harnstoffe bekannt sind,[1] sind von den Harnstoffen der Diaminbasen bis jetzt nur wenige, hauptsächlich die der Aethylendiamine, dargestellt worden.

Es schien daher nicht ganz ohne Interesse, andere Basen in dieser Beziehung einer näheren Prüfung zu unterwerfen. Ich wählte hierzu das *Toluylendiamin*, wovon mir Herr Prof. Strecker eine gewisse Menge zur Disposition stellte. Da ich beabsichtigte, den Toluylenharnstoff durch die Reaction des schwefelsauren Salzes mit cyansaurem Kali darzustellen, so mufste ich mir zunächst ersteres Salz darstellen, welches bis jetzt noch nicht beschrieben ist. Es wird leicht auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zu einer concentrirten heifsen Lösung von Toluylendiamin in Wasser erhalten, indem es sich beim Erkalten in langen, sehr hübsch ausgebildeten monoklinometrischen Säulen abscheidet. Die vollkommen durchsichtigen, etwas gelb gefärbten Krystalle zeigen starke Doppelbrechung.

Das luftbeständige Salz verlor bei 100° 8,5 pC. Wasser, und enthielt hierauf 36,9 pC. Schwefelsäure, welche Resultate der Formel : $Є_7H_{10}N_2 . H_2SΘ_4 + 2aq.$ entsprechen, wonach 7,9 pC. Krystallwasser und im trockenen Salz 36,6 pC. Schwefelsäure darin enthalten sind.

Eine warme wässerige Lösung dieses Salzes fügte ich

allmälig zu einer in Eis abgekühlten Lösung von cyansaurem Kali, in dem Verhältnifs von einem Molecul des ersteren Salzes zu zwei Moleculen des letzteren. Es fand hierbei nur eine geringe Kohlensäureentwickelung statt, dagegen trübte sich die Anfangs klare Mischung nach einigen Minuten durch Abscheidung eines pulverförmigen Körpers. Die ganze Masse wurde im Wasserbad zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Weingeist ausgezogen.

Der in Weingeist unlösliche Rückstand enthielt neben schwefelsaurem Kali einen in Wasser sehr schwerlöslichen Körper, den ich nach Entfernung des schwefelsauren Kali's durch lauwarmes Wasser im Rückstand behielt.

Ich löste denselben nun in kochendem Wasser, entfärbte noch mit etwas Thierkohle, und überliefs die heifs gesättigte Lösung der Krystallisation.

Nach einigen Minuten schied sich derselbe in glimmerartig glänzenden Krystallen ab; aus einer schwächer gesättigten Lösung erhielt ich ihn in hübschen Nadeln krystallisirt. Was die Löslichkeit dieses Körpers anlangt, so habe ich oben angeführt, dafs er in Wasser sehr schwer löslich ist; in Weingeist löst er sich, selbst in der Siedehitze, auch nur wenig. Er schmilzt bei 220° C. Die Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd mit vorgelegtem Kupfer gab :

I. 0,2285 Grm. Substanz gaben 0,438 $ƟΘ_2$ und 0,12 $H_2Θ$.

II. 0,286 Grm. Substanz gaben 0,55 $ƟΘ_2$ und 0,159 $H_2Θ$.

III. 0,2225 Grm. Substanz gaben 0,4245 $ƟΘ_2$ und 0,126 $H_2Θ$.

Die Stickstoffbestimmung nach Will gab :

IV. 0,2030 Grm. Substanz gaben 0,389 Platin.

In Procenten :

Berechnet $Ɵ_9H_{12}N_4Θ_2$		Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
Ɵ	51,9	52,2	52,4	52,0	—
H	5,8	5,8	6,1	6,2	—
N	26,9	—	—	—	27,1.

Der Toluylenharnstoff besitzt entschieden basische Eigenschaften : er löst sich in Salzsäure und Salpetersäure leicht auf, aber nach kurzer Zeit scheidet sich das salzsaure oder salpetersaure Salz krystallinisch ab. Auch mit Platinchlorid bildet er ein in Wasser, Alkohol und Aether lösliches Doppelsalz.

Von den Salzen dieses Harnstoffs habe ich nur das salzsaure näher untersucht. Ich stellte die Verbindung dadurch dar, dafs ich über den Harnstoff in einem Liebig'schen Trockenapparate durch Schwefelsäure getrocknetes Salzsäuregas so lange leitete, als noch eine Aufnahme stattfand. Die Menge der aufgenommenen Salzsäure (33,8 pC.) entspricht 2 HCl (berechnet 35,0 pC.), so dafs das Salz die Formel $Ɵ_9H_{12}N_4Θ_2 + 2 HCl$ besitzt.

Wird der Harnstoff über seinen Schmelzpunkt erhitzt, so entwickelt sich Ammoniak, und es bildet sich ein weifses Sublimat von Toluylendiamin, während Cyanursäure im Rückstand bleibt.

Aber aufser diesem Harnstoff tritt zugleich noch ein zweiter Körper auf, der ebenfalls die Fähigkeit hat, zu krystallisiren, und sich wesentlich durch seine leichte Löslichkeit in Weingeist von dem anderen unterscheidet. Da die Menge dieses Körpers höchst unbedeutend war, so war es mir blofs möglich, eine Stickstoffbestimmung desselben zu machen, die mich zu folgendem Resultate führte.

0,209 Grm. Substanz gaben nach dem Verbrennen mit Natronkalk 0,3635 Platin, entsprechend 24,6 pC. Stickstoff.

Diese Bestimmung macht es wahrscheinlich, dafs der untersuchte Körper mit dem schon früher von Herrn Märker im hiesigen Laboratorium dargestellten, dem einfach-cyansauren Toluylendiamin isomeren Harnstoff identisch ist, dessen Formel 25,4 pC. Stickstoff verlangt.

Dem von mir dargestellten Toluylenharnstoff kommt folgende Constitutionsformel zu:

$$\begin{array}{l} \Theta\!\!\!\!C\,\Theta\begin{cases} NH_2 \\ NH \end{cases} \\ \qquad\qquad\qquad \rangle \bar{C}_7H_6 \\ \Theta\!\!\!\!C\,\Theta\begin{cases} NH \\ NH_2 \end{cases} \end{array}$$

während der von **Märker** schon dargestellte Harnstoff die Formel

$$\bar{C}\Theta\begin{cases} NH_2 \\ NH - \bar{C}_7H_6 - NH_2 \end{cases}$$

hat. Der erstere entsteht aus dem zweifach-cyansauren Toluylendiamin, während sich der letztere aus dem einfach-sauren Salz dieser Base bildet:

$$\begin{array}{ll} \bar{C}_7H_{10}N_2 & = \text{Toluylendiamin} \\ \bar{C}_2H_2N_2\Theta_2 & = \text{zwei Molecule Cyansäure} \\ \hline \bar{C}_9H_{12}N_4\Theta_2 & = \text{Toluylenharnstoff.} \end{array}$$

$$\begin{array}{ll} \bar{C}_7H_{10}N_2 & \\ \bar{C}\,H\;N\,\Theta & \\ \hline \bar{C}_8H_{11}N_3\Theta & = \text{Toluylenharnstoff von Märker.} \end{array}$$

Ueber die Umwandlung der fetten Säuren in die Alkohole der parallel stehenden Reihe;

von Dr. *Otto Veiel.*

Bei der Oxydation der Fette, Galle und ähnlicher Körper erhält man flüchtige fette Säuren, und zwar in der Regel ein Gemenge von allen Gliedern der homologen Reihe, von der Caprinsäure $\bar{C}_{10}H_{20}\Theta_2$ bis zur Ameisensäure $\bar{C}H_2\Theta_2$. Es ist nun wahrscheinlich, dafs die niederen Glieder der Reihe durch Oxydation der höheren Glieder entstehen. Da sich jedes höherstehende Glied von dem vorhergehenden durch

einen Mehrgehalt von CH_2 unterscheidet, so kann es also durch Aufnahme von drei Atomen O unter Austritt von CO_2 und H_2O in das nächst niederere Glied verwandelt werden, z. B. Valeriansäure $C_5H_{10}O_2 + 3\,O$ = Buttersäure $C_4H_8O_2 + CO_2 + H_2O$.

Versuche von Kolbe*) haben gezeigt, dafs die fetten Säuren oder deren lösliche Salze durch den electrolytisch ausgeschiedenen Sauerstoff in der Art oxydirt werden, dafs sie sich in das Alkoholradical des nächstniederen Gliedes, Kohlensäure und Wasserstoff zerlegen; aus Valeriansäure z. B. entsteht Butyl C_4H_9 und aufserdem durch weitere Oxydation des Butyls Butylen C_4H_8. Es war nun denkbar, dafs unter anderen Umständen aus den Radicalen Butyl und Butylen die denselben entsprechenden Alkohole sich erhalten liefsen, welche ihrerseits wieder durch weitere Oxydation in niedrigere Glieder derselben homologen Reihe übergingen.

Für die aromatischen Säuren, welche der Einwirkung von Oxydationsmitteln stärkeren Widerstand darbieten, als die fetten Säuren, ist in der That eine solche Verwandlung schon nachgewiesen worden. Die Versuche von Möller und Strecker**) haben gezeigt, dafs die Alphatoluylsäure $C_8H_8O_2$ beim Erhitzen mit zweifach-chromsaurem Kali und Schwefelsäure in die homologe Benzoësäure $C_7H_6O_2$ übergeht.

Vorläufige Versuche mit einigen fetten Säuren, welche Prof. Strecker angestellt hatte, hatten ihm gezeigt, dafs bei der Oxydation derselben mit Braunstein und Schwefelsäure ein flüchtiges ätherartiges Product auftritt. Herr Märker hat sich schon vor einigen Jahren im Laboratorium zu Tübingen oberflächlich mit der Untersuchung der bei der Oxydation der Buttersäure auftretenden Producte beschäftigt.

---

*) Diese Annalen LXIX, 259.

**) Daselbst CXIII, 68.

Seine Untersuchung ergab indessen, dafs bei der Zersetzung des Aethers mit Kali aufser Buttersäure auch Valeriansäure auftritt, welches Resultat voraussichtlich seine Erklärung darin finden kann, dafs die angewandte Buttersäure mit Valeriansäure verunreinigt war.

Bevor ich daher die Oxydationsproducte der Buttersäure genauer untersuchen konnte, mufste ich mich von der Reinheit derselben überzeugen. Die von E. Merck in Darmstadt bezogene Buttersäure war sehr unrein; sie mischte sich zwar mit wenig Wasser ohne Trübung, mit ungefähr dem gleichen Volum Wasser geschüttelt trübte sie sich aber sehr stark und trennte sich nach einiger Zeit in zwei Schichten, eine untere wässerige und eine obere ölige. Ich trennte beide durch einen Scheidetrichter. Die untere Flüssigkeit war fast reine Buttersäure, in Wasser gelöst, da die Valeriansäure und Capronsäure in Wasser nur in sehr geringer Menge löslich sind. Ich sättigte die wässerige Buttersäure mit kohlensaurem Baryt, filtrirte, liefs den gröfsten Theil auskrystallisiren, gofs die Mutterlauge ab und prefste zwischen Löschpapier. Nach dem Trocknen bei 100° zeigte die Analyse die Zusammensetzung des buttersauren Baryts :

I. 0,4603 Grm. Substanz gaben 0,2912 kohlensauren Baryt.

II. 0,2950 Grm. Substanz gaben 0,1866 kohlensauren Baryt.

	Berechnet	Gefunden	
	$C_4H_7BaO_2$	I.	II.
Ba	44,08	44,01	44,0.

Die obere ölige Schichte, welche Valeriansäure neben Capronsäure enthielt, trennte ich theilweise durch fractionirte Destillation; die ersten Antheile des Destillates waren wesentlich reine Valeriansäure, wie die folgenden Analysen des wie oben dargestellten Barytsalzes zeigen :

I. 0,5034 Grm. Substanz gaben 0,2923 kohlensauren Baryt.

II. 0,4265 Grm. Substanz gaben 0,2475 kohlensauren Baryt.

	Berechnet	Gefunden	
	$C_5H_9BaO_2$	I.	II.
Ba	40,44	40,38	40,32.

Die mittleren Antheile des Destillats wurden entfernt, der Rest für sich gesammelt und mit kohlensaurem Baryt gesättigt. Das Salz zeigte die Zusammensetzung des capronsauren Baryts :

I. 0,4925 Grm. Substanz gaben 0,2647 kohlensauren Baryt.

II. 0,5210 Grm. Substanz gaben 0,2802 kohlensauren Baryt.

	Berechnet	Gefunden	
	$C_6H_{11}BaO_2$	I.	II.
Ba	37,36	37,38	37,4.

Eine später von Merck unter dem Namen „Acidum butyricum purissimum" bezogene Säure erwies sich als wesentlich rein. Sie liefs sich mit wenig Wasser mischen, mit der drei- bis vierfachen Menge Wasser zeigte sie eine geringe Trübung, welche auf Zusatz von mehr Wasser wieder vollständig verschwand. Um diese Säure zu meinem Zwecke benutzen zu können, rectificirte ich sie, entfernte die ersten Antheile des Destillats und sammelte die bei 157 bis 160° übergehende Portion, welche ungefähr drei Viertheile des Ganzen betrug, für sich auf. Diese Säure erwies sich nun auch als vollkommen rein. Die Analyse des durch Sättigen mit Kali und Versetzen mit salpetersaurem Silberoxyd daraus dargestellten Silbersalzes zeigte die Zusammensetzung des buttersauren Silberoxyds :

I. 0,2065 Grm. Substanz gaben 0,1140 Ag.

II. 0,1838 Grm. Substanz gaben 0,1015 „

	Berechnet	Gefunden	
	$C_4H_7AgO_4$	I.	II.
Ag	55,38	55,2	55,22.

Zur Trennung der Buttersäure von der Valeriansäure kann man das Princip der partiellen Sättigung und hierauf

folgenden Destillation anwenden. Liebig *) giebt an, dafs bei der Destillation eines Gemenges von Essigsäure und Buttersäure, welches zum Theil mit Kali gesättigt ist, die Buttersäure mit den Wasserdämpfen übergeht, während die Essigsäure an Kali gebunden zurückbleibt. Ferner heifst es ebendaselbst, dafs bei der Destillation eines Gemenges von Buttersäure und Valeriansäure, welches theilweise mit Alkali gesättigt ist, Buttersäure übergehe und Valeriansäure an Alkali gebunden zurückbleibe.

Meine Versuche stehen jedoch mit letzterer Angabe in directem Widerspruch; als ich nämlich Buttersäure mit kohlensaurem Kali sättigte, eine ungefähr äquivalente Menge Valeriansäure zusetzte und der Destillation unterwarf, gingen alsbald mit den Wasserdämpfen Oeltropfen über. Ich setzte die Operation so lange fort, bis die überdestillirende Flüssigkeit kaum mehr sauer reagirte, sättigte das ganze Destillat mit Kali und stellte das Silbersalz daraus dar, welches die Zusammensetzung des valeriansauren Silberoxyds zeigte. Die Analyse gab folgende Resultate :

I. 0,2585 Grm. Substanz gaben 0,1330 Ag.

II. 0,2313 Grm. Substanz gaben 0,1190 Ag.

	Berechnet	Gefunden	
	$C_5H_9AgO_2$	I.	II.
Ag	51,67	51,46	51,44.

Ebenso verhält es sich, wenn man zur partiellen Sättigung Natron statt Kali anwendet, oder wenn man zuerst die Valeriansäure sättigt und erst nachher die Buttersäure zusetzt.

Oxydationsproducte der Buttersäure und Valeriansäure durch Braunstein und Schwefelsäure.

In einer Mischung von Braunstein und Schwefelsäure, die man gelinde erwärmt hat, wird Buttersäure beim Ein-

*) Diese Annalen LXXI, 355.

tröpfeln mehr oder weniger lebhaft oxydirt. Ist die Schwefelsäure zuvor mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt worden, so bekommt man ein Destillat, auf welchem eine ätherartige Flüssigkeit schwimmt. Nimmt man die Schwefelsäure ganz concentrirt, so ist die Einwirkung ungemein heftig, es entwickeln sich Ströme von Kohlensäure und es gelingt selbst bei guter Abkühlung nicht, in der Vorlage eine Flüssigkeit condensirt zu erhalten. Bei gröfserer Verdünnung der Schwefelsäure dagegen verlangsamt sich die Einwirkung bedeutend und die Ausbeute an ätherartigem Producte nimmt ebenfalls ab.

Ich brachte daher eine Mischung von gleichen Volumtheilen englischer Schwefelsäure und Wasser in eine tubulirte Retorte und setzte ungefähr den sechsten Theil ihres Gewichtes gepulverten Braunstein zu; durch den Tubulus liefs ich einen Scheidetrichter mittelst eines Korkes mit seinem unteren Ende bis etwa in die Mitte der Retorte hineinragen, die Retorte selbst richtete ich etwas aufwärts und verband sie mit einem abwärts gehenden Liebig'schen Kühlrohr. Nachdem der Apparat so vorgerichtet war, erhitzte ich mit einer Gasflamme die Mischung in der Retorte zum Kochen und liefs nun so lange aus dem Scheidetrichter tropfenweise reine Buttersäure zufliefsen, bis eine hellere Färbung der Mischung anzeigte, dafs der Braunstein gröfstentheils reducirt war, dann kochte ich noch einige Zeit, ohne Buttersäure zutröpfeln zu lassen, um alles Flüchtige in das Destillat zu bekommen, unterbrach die Operation und setzte sie mit einer frischen Mischung wieder fort.

Man mufs Sorge tragen, dafs die gebildeten Producte sogleich abdestilliren und daher das Kühlrohr abwärts richten, weil sie sonst weitergehende Zersetzung in Kohlensäure und Wasser erleiden; andererseits mufs aber doch die Retorte aufwärts gerichtet sein, damit die schwerer flüchtige Butter-

säure möglichst zurückfliefst und der weiteren Einwirkung ausgesetzt wird. Von Zeit zu Zeit läfst man durch den Scheidetrichter etwas Wasser in die Retorte tröpfeln, um das Abdestillirende wieder zu ersetzen.

Das Destillat, welches aus zwei Schichten besteht, unten Wasser und die unzersetzt übergegangene Buttersäure, oben das gesuchte ätherische Product, neutralisirte ich nun vorsichtig mit kohlensaurem Natron und destillirte den Aether mit den Wasserdämpfen ab. Den Rückstand dampfte ich ein und verarbeitete ihn wieder auf Buttersäure durch Zersetzung mit Schwefelsäure. Dieses Destillat besteht ebenfalls aus zwei Schichten, unten Wasser, welches etwas Aether gelöst enthält, und oben reiner Aether; das Wasser entfernte ich gröfstentheils mittelst einer Pipette, den Rest durch Digestion mit geschmolzenem Chlorcalcium. Aus dreiviertel Pfund Buttersäure erhielt ich ungefähr eine Unze Aether. Den Aether rectificirte ich nun noch einmal für sich mit eingesenktem Thermometer im Schwefelsäurebad. Er fing bei 116^0 C. an zu kochen, das Thermometer stieg fortwährend langsam, blieb bei 130^0 einige Secunden constant, stieg aber dann wieder bis 145^0, so dafs an eine fractionirte Destillation bei der geringen Quantität nicht zu denken war. Es ergiebt sich also schon aus der Siedepunktsbestimmung, dafs dieser Körper nicht homogen, sondern ein Gemenge mehrerer Aetherarten ist; ebenso zeigt diefs seine Zusammensetzung. Die Verbrennungen, welche ich von diesem Aethergemenge machte, ergaben folgende Zusammensetzung desselben :

I. 0,2150 Grm. gaben 0,4950 CO_2 und 0,2095 H_2O.

II. 0,1725 Grm. gaben 0,4010 CO_2 und 0,1675 H_2O.

	Berechnet	Gefunden	
	$C_{6^1/_2}H_{13}O_2$	I.	II.
Kohlenstoff	63,41	62,79	63,36
Wasserstoff	10,56	10,81	10,77
Sauerstoff	26,03	26,40	25,87.

Da nun ein Körper $\mathrm{G_{6^1/_2}H_{13}\Theta_2}$ nicht existiren kann, so ist diefs neben der Siedepunktsbestimmung der zweite Beweis dafür, dafs er ein Gemenge zweier oder mehrerer Aetherarten ist.

Nun blieb noch die Frage zu beantworten, ob darin nur Buttersäure allein enthalten sei, oder ob bei der Oxydation auch andere Säuren entstanden seien, welche sich dann mit den gebildeten Alkoholradicalen zu Aetherarten verbunden hätten. Zu dem Behufe löste ich etwas von dem Aether in Alkohol auf, setzte so viel Wasser zu, als ohne Trübung geschehen konnte, und digerirte mit Kalihydrat, setzte später noch mehr Wasser zu, kochte, um die Alkohole zu verdampfen, neutralisirte hierauf mit Salpetersäure und stellte wie früher das Silbersalz der betreffenden Säure dar. Die Analyse desselben ergab die Zusammensetzung des buttersauren Silberoxyds :

I. 0,2062 Grm. Substanz gaben 0,1150 Ag.

II. 0,1860 Grm. Substanz gaben 0,1035 Ag.

	Berechnet	Gefunden	
	$\mathrm{G_4H_7Ag\Theta_2}$	I.	II.
Ag	55,38	55,77	55,64.

Das Resultat dieser Untersuchung ist also, dafs bei der Oxydation der reinen Buttersäure durch eine Mischung von Braunstein und Schwefelsäure ein Gemenge mehrerer Aetherarten erhalten wird, welche verschiedene Alkoholradicale, aber dasselbe Säureradical, nämlich Butyryl, enthalten. Durch Zersetzung mit Kali liefsen sich die Alkohole von der Buttersäure trennen, aber die geringe Menge des erhaltenen Productes erlaubte keine weitere Untersuchung derselben. Nach dem Siedepunkt des Aethers scheint die Hauptmenge desselben aus Buttersäure-Propyläther $\mathrm{G_7H_{14}\Theta_2}$ zu bestehen, welcher nach Kekulé um 130° siedet, dagegen sind natürlich auch niederere Glieder, z. B. Buttersäure-Aethyläther, beigemengt.

Die Valeriansäure verhält sich der Buttersäure ähnlich, mit dem Unterschiede jedoch, dafs sie bei der gleichen Behandlung nur eine einzige Aetherart liefert, aber in viel geringerer Menge, nämlich Valeriansäure-Methyläther $C_6H_{12}O_2$. Die Darstellung dieses Aethers geschieht auf dieselbe Weise, wie oben bei der Buttersäure angegeben. Eine Siedepunktsbestimmung zu machen war wegen der äufserst geringen Ausbeute, welche aus einem halben Pfund Valeriansäure ungefähr eine Drachme betrug, nicht möglich. Die Verbrennungen ergaben folgende Zusammensetzung :

I. 0,3192 Grm. gaben 0,7220 CO_2 und 0,3072 H_2O.

II. 0,2895 Grm. gaben 0,6570 CO_2 und 0,2805 H_2O.

	Berechnet	Gefunden	
	$C_6H_{12}O_2$	I.	II.
Kohlenstoff	62,06	61,71	61,86
Wasserstoff	10,34	10,69	10,76
Sauerstoff	27,60	27,60	27,38.

Aus diesem Aether stellte ich nun auf dieselbe Weise, wie oben, das Silbersalz der darin enthaltenen Säure dar. Die Analyse ergab die Zusammensetzung des valeriansauren Silberoxyds :

I. 0,0500 Grm. Substanz gaben 0,0255 Ag.

II. 0,0550 Grm. Substanz gaben 0,0280 Ag.

	Berechnet	Gefunden	
	$C_5H_9AgO_2$	I.	II.
Ag	51,67	51,0	50,9.

Da nun in diesem Aether nur Valeriansäure enthalten ist, so steht auch ohne die Siedepunktsbestimmung fest, dafs das aus der Valeriansäure erhaltene Product kein Gemenge mehrerer Aetherarten, sondern nur Valeriansäure-Methyläther ist. Während bei der Buttersäure die Oxydation sich auf Abspaltung von ein oder zwei Atomen Kohlenstoff beschränkt, werden bei der Valeriansäure sogleich vier Atome Kohlenstoff oxydirt.

Bei der Destillation von Essigsäure mit Braunstein und Schwefelsäure findet zwar auch eine Oxydation derselben statt, das Destillat giebt auch einen ätherischen Geruch zu erkennen; aber es scheidet sich weder sogleich, noch nach dem Sättigen der freien Säure mit kohlensaurem Natron und darauf folgender Destillation eine ölige Schichte ab. Es scheint daher, dafs eine geringe Menge eines Aethers gebildet wird, dafs aber die gröfste Menge der Essigsäure eine weitergehende Zersetzung erleidet.

Da möglicherweise der Destillationsrückstand in der Retorte neuentstandene nicht flüchtige Producte organischer Natur enthalten konnte, filtrirte ich denselben nach dem Verdünnen mit Wasser ab, kochte längere Zeit, um die flüchtigen Säuren vollends zu entfernen, fällte mit kohlensaurem Natron das gelöste schwefelsaure Manganoxydul aus, filtrirte und dampfte im Wasserbad zur Trockne ab. Eine Probe erhitzte ich zum Glühen, konnte aber keine Schwärzung bemerken; eine zweite behandelte ich mit Aether, filtrirte ab und verdampfte, es blieb kein Rückstand. Es treten also hierbei nur flüchtige Körper als Oxydationsproducte auf.

Ueber die Chlorpropionsäure;

von *J. Y. Buchanan* *).

Die von Ulrich untersuchte Chlorpropionsäure war noch nicht im reinen Zustand erhalten worden. Ulrich giebt nur

*) Compt. rend. LXVI, 1157.

an, dafs die Chlorpropionsäure viel weniger flüchtig ist, als die Propionsäure.

Es ist mir gelungen, diese Säure nach einem ziemlich einfachen Verfahren vollkommen rein darzustellen, so dafs ich ihre Eigenschaften untersuchen konnte. Ich habe milchsauren Kalk mit 2 Aeq. Phosphorsuperchlorid destillirt und das Product zweimal rectificirt, wobei jedesmal die oberhalb 111° übergehende Portion besonders aufgesammelt wurde. Auf diese Weise erhält man Lactylchlorür in einer sehr grofsen Menge Phosphoroxychlorid gelöst. Zu dieser, mittelst kalten Wassers sorgfältig abgekühlten Flüssigkeit habe ich ein Viertel ihres Gewichtes an Wasser gesetzt. Nach 2 bis 3 Stunden ist das Gemische homogen geworden. Die Einwirkung ist vollständig, ohne allzu heftig zu sein, wenn man die Vorsicht beobachtet, nicht mit allzugrofsen Quantitäten auf einmal zu operiren und in angemessener Weise abzukühlen; denn von Eis umgeben kann das Phosphoroxychlorid lange Zeit mit Wasser in Berührung sein, ohne dafs irgend Einwirkung statt fände. Bei der Destillation scheidet sich, wenn erst die Entwickelung der Chlorwasserstoffsäure beendet ist, die Flüssigkeit in zwei Schichten; das Thermometer steigt plötzlich auf 180° und die ganze obere Schichte geht zwischen dieser Temperatur und 186° über. Die untere Schichte ist Phosphorsäure in zähem Zustande. Das nach zwei Rectificationen aufgesammelte Product siedete bei 186° (corrigirt). Es war reine Chlorpropionsäure, wie eine Bestimmung des Chlorgehaltes nachwies; gefunden wurden 32,42 pC. Cl, während sich 32,72 pC. berechnen. — Nur wenn man in dieser Weise operirt, erhält man direct eine ganz reine Säure. Ich habe dieselbe Reaction mit Lactylchlorür versucht, welches möglichst von Phosphoroxychlorid befreit war, aber wenn ich auf diesen Körper selbst ein gleiches Volum Wasser einwirken liefs, was einen sehr grofsen Ueberschufs

repräsentirt, und das Gemische mehrere Stunden lang im Sieden erhielt, konnte ich nicht die ganze Menge des Lactylchlorürs zersetzen.

Die Chlorpropionsäure ist eine farblose, wasserhelle Flüssigkeit, von schwachem Geruche, welcher zwischen dem der Essigsäure und dem der Buttersäure ist. Sie greift die Haut an, indem sie auf derselben Blasen hervorbringt, und hinterläfst auf Papier einen Fettfleck. Sie mischt sich nach allen Verhältnissen mit Wasser, Alkohol und Aether. Sie siedet bei 186°; sie besitzt das spec. Gewicht 1,28 bei 0°, und dehnt sich beim Erwärmen stark aus. Da ich durch einen unglücklichen Zufall den gröfsten Theil der von mir dargestellten Substanz verlor, blieb mir nicht genug von derselben übrig, um mich eine Bestimmung der Dampfdichte ausführen zu lassen. Ich hoffe jedoch nächstens diese Zahl noch mittheilen zu können. Die Säure bleibt selbst in einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz flüssig. Wasser zersetzt sie nicht. Läfst man die wässerige Lösung sieden, so destillirt die Säure mit den Wasserdämpfen, während die Temperatur der Flüssigkeit steigt, und sobald die Temperatur 120° überstiegen hat, steigt das Thermometer rasch auf etwa 180°, und zwischen dieser Temperatur und 186° geht der gröfste Theil der Säure fast ganz wasserfrei über. Erhitzt man die Säure mit einer kleinen Menge Basis, so zersetzt sie sich sofort unter Bildung von Chlormetall und milchsaurem Salz.

Vergleicht man die Eigenschaften dieser Säure mit denen der Chloressigsäure, so fällt sofort die Uebereinstimmung der Siedepunkte auf. Nach R. Hoffmann *) siedet die Chloressigsäure bei 186°. Es ist schwer zu glauben, dafs diese beiden Säuren wirklich homolog seien; ein ähnlicher Fall zeigt sich allerdings in der Reihe der Glycole, aber ich

*) Diese Annalen CII, 1.

glaube, dafs hier auch die in Betracht kommenden Körper nur Isomere der normalen Homologen sind. Und wirklich hat Wichelhaus*) vor Kurzem gezeigt, dafs es zwei isomere Chlorpropionsäuren giebt, welche er als α und β Chlorpropionsäure bezeichnet hat. Die α Chlorpropionsäure ist die so eben von mir beschriebene; die β Chlorpropionsäure wurde dargestellt durch Behandlung eines glycerinsauren Salzes mit Phosphorsuperchlorid und Zersetzung der gebildeten Chlorverbindung mittelst Wasser. Die Isomerie ist eine der am Bestimmtesten ausgesprochenen. Wichelhaus giebt den beiden Säuren folgende Formeln :

der Säure α : CH_3-CHCl-CO.OH

der Säure β : CH_2Cl-CH_2-CO.OH.

Die Richtigkeit dieser Ansichten über die Constitution dieser Körper findet eine Stütze in der Thatsache, dafs das mit der Säure α dargestellte Alanin bei dem Erhitzen sich unter Entwickelung von Aethylamin zersetzt, während das Sarkosin, welches ohne Zweifel bei der Behandlung der Säure β mit Ammoniak sich bilden würde, unter denselben Umständen Methylamin giebt. Es geht auch aus den Untersuchungen des genannten Chemikers hervor, dafs die Säure β der Fleisch-Milchsäure entspricht wie die Säure α der gewöhnlichen Milchsäure.

Nimmt man die für diese Körper angegebene Constitution an, so sieht man leicht, dafs, wenn n die Zahl der Kohlenstoffatome irgend eines Gliedes aus der Reihe der fetten Säuren ist, $n-1$ die Zahl der isomeren Säuren mit eben so viel Kohlenstoffatomen sein wird, worin 1 Atom Wasserstoff durch 1 Atom eines monovalenten Radicales ersetzt ist. Eben so hat man für die Glycole $n-1$ isomere Körper, welche alle die Eigenschaften der zweisäurigen Alkohole

*) Diese Annalen CXLIII, 1.

besitzen. Folgende Zusammenstellung wird die Art der fraglichen Isomerieen besser ersehen lassen:

$$\begin{array}{ccc}
\mathrm{H} & \mathrm{H} & \mathrm{CH_3} \\
| & | & | \\
\mathrm{HO.H_2C{-}C{-}CH_2.OH} & \mathrm{HO{-}C{-}CH_2.OH} & \mathrm{HO{-}C{-}CH_2.OH} \\
| & | & | \\
\mathrm{H} & \mathrm{H} & \mathrm{H}
\end{array}$$

Propylglycol (II) | Gewöhnl. Glycol | Propylglycol (I)

$$\begin{array}{ccc}
\mathrm{H} & \mathrm{H} & \mathrm{CH_3} \\
| & | & | \\
\mathrm{HO.H_2C{-}C{-}CO.OH} & \mathrm{HO{-}C{-}CO.OH} & \mathrm{HO{-}C{-}CO.OH} \\
| & | & | \\
\mathrm{H} & \mathrm{H} & \mathrm{H}
\end{array}$$

Fleisch-Milchsäure | Glycolsäure

$$\begin{array}{ccc}
\mathrm{H} & \mathrm{H} & \mathrm{CH_3} \\
| & | & | \\
\mathrm{ClH_2C{-}C{-}CO.OH} & \mathrm{Cl{-}C{-}CO.OH} & \mathrm{Cl{-}C{-}CO.OH} \\
| & | & | \\
\mathrm{H} & \mathrm{H} & \mathrm{H}
\end{array}$$

β Chlorpropionsäure | Chloressigsäure | α Chlorpropionsäure

$$\begin{array}{ccc}
\mathrm{H} & \mathrm{H} & \mathrm{CH_3} \\
| & | & | \\
\mathrm{H_2N.H_2C{-}C{-}CO.OH} & \mathrm{H_2N{-}C{-}CO.OH} & \mathrm{H_2N{-}C{-}CO.OH} \\
| & | & | \\
\mathrm{H} & \mathrm{H} & \mathrm{H}
\end{array}$$

Sarkosin | Glycocoll | Alanin.

Von dem gewöhnlichen Glycol kann offenbar nur Eine Modification existiren. Von den zwei Propylglycolen halte ich das mit (II) bezeichnete für das normale Propylglycol, und folglich die anderen Glieder dieser Reihe für die normalen Homologe der entsprechenden Glieder der unteren Reihe. Das andere Propylglycol, welches bis jetzt allein bekannt ist, ist eine Art von secundärem Glycol, analog Friedel's Isopropylalkohol. So giebt es bei der Oxydation eine Säure, welche noch in mehreren Punkten den Character eines Alkohols bewahrt, und wenn man die Oxydation weiter treibt, erhält man keine correspondirende zweibasische Säure. Ich mache auch darauf aufmerksam, dafs, da der Isopropylalkohol bei einer niedrigeren Temperatur siedet als der normale Propylalkohol, man erwarten kann, dafs das Propylglycol (II) bei einer höheren Temperatur siede als das

Propylglycol (I) und vielleicht selbst sich der Gesetzmäfsigkeit unterordnet, welche sonst sich bezüglich des Steigens des Siedepunktes bei einem Mehrgehalt der Formel um CH_2 zeigt.

Die hier mitgetheilten Versuche sind in Wurtz' Laboratorium ausgeführt.

Untersuchungen aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium zu Halle.

29) Oxydation der Essigsäure zu Oxalsäure;

von Dr. *F. Lossen.*

Obgleich man die Essigsäure sicher als ein Glied der Oxydationsreihe C^2H^6O, C^2H^4O, $C^2H^4O^2$, $C^2H^4O^3$, $C^2H^2O^3$, $C^2H^2O^4$ zu betrachten hat, so ist doch die directe Oxydation derselben zu Oxalsäure bisher noch nicht ausgeführt worden. Allerdings hat Dumas *) beobachtet, dafs bei Einwirkung von überschüssigem Chlorgas auf Eisessig neben Trichloressigsäure eine kleine Menge Oxalsäure gebildet wird. Ferner entsteht aus der durch Einwirkung von Chlor auf Essigsäure erzeugten Dichloressigsäure, wenn sie mit überschüssiger Basis gekocht wird, neben glycolsaurem oxalsaures Salz. Aber diese Bildungsweisen der Oxalsäure aus der Essigsäure können nicht als directe Oxydationsvorgänge betrachtet werden.

) Diese Annalen XXXII, 107.

In ganz neuester Zeit haben Chapman und Smith*) angegeben, dafs Alkohol durch eine stark alkalische Lösung von übermangansaurem Kali zu Oxalsäure oxydirt werde. Hierbei könnte möglicherweise vor Bildung der Oxalsäure Essigsäure entstehen; indessen sagen Chapman und Smith ausdrücklich, dafs in diesem Fall weder Aldehyd, noch Essigsäure erzeugt werden.

Es geht also aus ihren Versuchen nicht hervor, dafs auch die Essigsäure durch übermangansaures Kali bei Gegenwart von freiem Alkali in Oxalsäure umgewandelt werden kann.

Diese Umwandlung gelingt aber leicht in folgender Weise. Man mischt einen Theil essigsauren Natrons mit eben so viel Natronhydrat und zwei Theilen übermangansauren Kali's, löst in wenig Wasser auf und kocht die Lösung ein. Man erhitzt dann die trockene Mischung unter stetem Umrühren bis zu einer Temperatur, bei welcher das oxalsaure Kali noch nicht zersetzt wird, so lange, bis eine Probe der Mischung in Wasser gebracht keine grüne Lösung mehr giebt. Löst man dann die Masse in Wasser, und fügt man zu der filtrirten vollständig farblosen und von Mangan freien Lösung Essigsäure bis zur sauren Reaction und darauf Chlorcalcium, so entsteht ein weifser Niederschlag, der alle Eigenschaften des oxalsauren Kalks besitzt.

Herr Münter hat die Analyse des Niederschlages sowohl als auch der Manganverbindung ausgeführt.

0,2007 Grm. des bei 160° getrockneten weifsen Niederschlags hinterliefsen im Gebläse geglüht 0,0875 Kalk, wobei keine wesentliche Schwärzung des Salzes eintrat.

Der wasserfreie oxalsaure Kalk enthält 43,75 pC. Kalk, gefunden sind 43,60 pC.

) Journal of the chemical society V, 301.

Die Analyse des Manganniederschlags hat zu folgenden Resultaten geführt :

0,5623 Grm. gaben in der Glühhitze 0,0480 Wasser ab *).

0,7650 Grm. gaben in der Glühhitze 0,0655 Wasser ab.

0,8462 Grm. gaben mit verdünnter Schwefelsäure und Oxalsäure erhitzt 0,4973 Kohlensäure.

0,7040 Grm. lieferten in ähnlicher Weise behandelt 0,4182 Kohlensäure.

1,1065 Grm. endlich gaben 1,0258 Schwefelmangan, 0,1036 eines Gemisches von Chlorkalium und Chlornatrium und 0,0570 Kaliumplatinchlorid.

Hiernach ergiebt sich im Mittel folgende Zusammensetzung :

Mangan	58,61
Sauerstoff des MnO . .	17,05
Sauerstoff (überschüssiger)	10,74
Natron	4,14
Kali	0,99
Wasser	8,55
	100,08.

Die Uebermangansäure ist also bei der Einwirkung auf die Essigsäure nicht blofs zu Mangansuperoxyd, sondern zum Theil sogar zu Manganoxyd reducirt worden, während sich die Essigsäure zu Oxalsäure oxydirt hat.

Wird der Procefs so geleitet, dafs kein Manganoxyd, sondern nur Mangansuperoxyd entsteht, was durch nicht allzu hohe Steigerung der Temperatur erreicht werden kann, so ist, wenn man von dem Umstande absieht, dafs die gebildete Sauerstoffverbindung des Mangans stets noch Alkali und Wasser bindet, der chemische Vorgang durch die Gleichung $Mn^2K^2O^8$, $C^2H^3NaO^2 = 2 MnO^2$, $C^2K^2O^4$, $NaHO$, H^2O ausdrückbar.

Halle, den 5. Mai 1868.

*) Das Wasser wurde im Chlorcalciumrohr aufgefangen.

30) Ueber das Glycocollamid und das Diglycolamidsäurediamid;

von *W. Heintz.*

In einer früheren Arbeit*) habe ich darauf hingewiesen, dafs es Körper geben müsse, welche als Harnstoff angesehen werden können, dessen Carbonyl durch andere zweiwerthige Säureradicale ersetzt ist. Auf die Existenz eines solchen anstatt Carbonyl Oxäthylen enthaltenden Körpers deutete meine **) Untersuchung des Products der Einwirkung des Monochloressigsäureäthers auf trockenes kohlensaures Ammoniak hin.

Später habe ich ***) versucht, diesen Körper auf eine andere Weise zu erhalten, nämlich durch Umwandlung verschiedener Verbindungen des Glycocolls in den Glycocolläther, aus welchem durch alkoholisches Ammoniak das Glycocollamid leicht darstellbar sein mufste. Aber dieser Versuch scheiterte an der Leichtigkeit, mit welcher der Ammoniakwasserstoff im Glycocoll durch Alkoholradical ersetzbar ist.

Neuerdings habe ich noch einmal den Versuch der Darstellung des Oxäthylenharnstoffs (des Glycocollamids) aufgenommen, und zwar bin ich zu der früher schon erwähnten Bildungsweise desselben zurückgekehrt. Nur wendete ich anstatt des trockenen kohlensauren Ammoniaks zur Zersetzung des Monochloressigsäureäthers einen starken Ueberschufs einer concentrirten Lösung von Ammoniakgas in vollkommen absolutem Alkohol an.

) Diese Annalen CXL, 276.

**) Daselbst CXLI, 360*.

***) Daselbst CXLV, 214*.

Wird ein Gemisch dieser Körper bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen, so scheiden sich farblose Krystalle von Monochloracetamid in Menge aus. Nach einiger Zeit bemerkt man jedoch, dafs diese Krystalle weiter zersetzt werden. Es bildet sich Salmiak. Indessen selbst nach achtwöchiger Einwirkung bleibt noch eine grofse Menge Monochloracetamid unzersetzt. Bei gewöhnlicher Temperatur ist die Zersetzung nicht zu vollenden.

Diefs gelingt jedoch leicht in der Siedehitze des Wassers. Schmilzt man also jenes Gemisch in ein Rohr ein und legt dasselbe in ein Wasserbad, so ist nach sechsstündiger Einwirkung die vollständige Umsetzung geschehen.

Sie läfst sich aber auch schon bei einer Temperatur von 60 bis 70° C. zu Ende bringen und es ist vortheilhaft, diese Temperatur nicht zu überschreiten, weil bei höherer Temperatur die Quantität des im Folgenden erwähnten syrupartigen Zersetzungsproducts, dessen Bildung ich trotz der steten Anwendung von vollkommen wasserleerem Alkohol nie ganz habe vermeiden können, bedeutend gröfser wird.

Nach vollendeter Zersetzung findet man in dem Rohr theils eine krystallinische, theils eine durchscheinend und gummiartig erscheinende Substanz aus der alkoholischen Flüssigkeit ausgeschieden. Letztere, obgleich gebildet, ist doch nicht neben den Krystallen abgelagert, wenn ein Ueberschufs von alkoholischem Ammoniak angewendet und die Temperatur von 70° C. nicht überschritten worden war.

Fügt man zu dem Röhreninhalt, nachdem man neben Schwefelsäure das freie Ammoniak hat verdunsten lassen, absoluten Aether, so trübt sich die Flüssigkeit, und es scheidet sich noch mehr feste Substanz aus. Es bleibt aber auch bei Zusatz eines starken Ueberschusses von Aether immer noch etwas organische Substanz und auch etwas Salmiak in Lösung.

Filtrirt man nämlich die alkoholisch-ätherische Lösung ab, und fügt man Platinchlorid hinzu, so entsteht sofort ein starker Niederschlag, der mit Aetheralkohol leicht ausgewaschen werden kann.

Löst man diesen Niederschlag in warmem Wasser wieder auf, so bleibt etwas Platinsalmiak zurück und beim Verdunsten der Lösung im Vacuum über Schwefelsäure scheidet sich neben Platinsalmiak eine andere Platinverbindung aus. Bei allen denjenigen meiner Versuche, bei denen die Zersetzung des Monochloressigsäureäthers durch überschüssiges alkoholisches Ammoniak bei der Siedehitze des Wassers geschehen war, beobachtete ich eine unkrystallinische, gummiartig eintrocknende Substanz, die in eine zur Untersuchung brauchbare Form überzuführen mir nicht gelungen ist, aufserdem aber meistens noch eine kleine Menge einer krystallisirbaren Platinverbindung.

In den Fällen, in welchen kein grofser oder gar kein Ueberschufs von Ammoniak angewendet worden war, schied sich neben Platinsalmiak ein dunkelrother Körper aus, den durch mehrfaches Umkrystallisiren aus der wässerigen Lösung von jenem zu trennen gelang. Hierbei mufs die Lösung in heifsem Wasser, so wie die Filtration möglichst schnell geschehen, um so wenig Platinsalmiak als möglich mit zu lösen. Eben so darf man die filtrirte Flüssigkeit nicht zu lange der Erkaltung überlassen, damit die gleichzeitige Abscheidung von Platinsalmiak möglichst vermieden werde.

Diese Platinverbindung hatte bei meinem Versuch ganz die Eigenschaften derjenigen, welche aus dem salzsauren Triglycolamidsäuretriamidplatinchlorid durch Einwirkung von Salzsäure und Platinchlorid in der Wärme entsteht. (Siehe diese Annalen CXL, 271*.)

Leider genügte die Quantität der mir zu Gebote stehenden reinen Substanz auch diefsmal nicht zu einer vollständigen Untersuchung. Doch habe ich wenigstens den Platingehalt derselben bestimmt.

0,1910 Grm. derselben, welche bei 105° C. nicht an Gewicht verloren, hinterliefsen 0,0485 Platin, d. h. 25,39 pC. Das salzsaure Triglycolamidsäuretriamid enthält 25,04 pC. Platin. Da ich früher beobachtet hatte, dafs dieser Körper aus dem Triglycolamidsäuretriamid unter Ammoniakbildung entsteht, so könnte er wohl die Platinverbindung des Monamids oder des Diamids der Triglycolamidsäure sein, die resp. 24,97 und 24,91 pC. Platin enthalten müssen.

Aufser diesem dunkelrothen Körper, und zwar nach ihm, schied sich noch ein anderer blafsgelber ab, der indessen nur in sehr kleiner Menge gebildet war, so dafs er nicht weiter untersucht werden konnte.

In einem Falle, in welchem ein sehr starker Ueberschufs an alkoholischem Ammoniak angewendet, das Rohr aber vier Tage der gewöhnlichen, dann acht Stunden einer Temperatur von 40 bis 50° C., endlich sechs Stunden der Siedehitze des Wassers ausgesetzt worden war, zeigte sich die in der entsprechenden Weise erhaltene krystallisirbare Platinverbindung zum Theil viel leichter löslich und in grofsen Krystallen anschiefsend. Diese Substanz ist nichts anderes als das salzsaure Glycocollamidplatinchlorid, wie die weiter unten angeführte Analyse beweist. An dieser Stelle findet sich auch die Methode beschrieben, nach der man die gröfstmögliche Ausbeute an diesem Körper erhält.

Wird die ganze Menge des bei dem beschriebenen Versuch der Einwirkung des alkoholischen Ammoniaks auf Monochloressigsäureäther Resultirenden, in Aetheralkohol Nichtlöslichen in Wasser gelöst, so gelingt es meistens, etwas Salmiak durch Verdunsten im Vacuum abzuscheiden. Fügt

man dann zu der restirenden Flüssigkeit absoluten Alkohol, so bekommt man einen krystallinischen Niederschlag, der mit Alkohol gewaschen, dann nochmals in wenig Wasser gelöst und von Neuem durch Alkohol gefällt und damit gewaschen werden mufs.

Der so erhaltene Niederschlag erwies sich bei denjenigen meiner Versuche, bei welchen ein sehr starker Ueberschufs von alkoholischem Ammoniak angewendet war, als salzsaures Diglycolamidsäurediamid. Zugleich hatte sich aber hier eine bedeutende Menge eines schon durch viel Alkohol, mehr aber noch durch Aether syrupartig fällbaren Körpers gebildet, welchen ich Anfangs für das salzsaure Glycocollamid halten zu dürfen glaubte, aus dem aber eine Glycocollamidverbindung im reinen Zustande abzuscheiden mir nicht gelungen ist, und der, wie ich mich später überzeugt habe, ein durch die hohe Temperatur erzeugtes Product der Zersetzung der zuerst gebildeten Glycolamidsäureamide ist.

Bei denjenigen Versuchen dagegen, bei welchen die angewendete Ammoniakmenge so gering war, dafs nach Beendigung der Reaction kein freies Ammoniak mehr vorhanden war, war jener durch Alkohol entstandene Niederschlag ein Gemisch von salzsaurem Diglycolamidsäurediamid und von salzsaurem Triglycolamidsäuretriamid.

Aus diesem Gemisch kann das Diglycolamidsäurediamid und das Triglycolamidsäuretriamid in folgender Weise leicht rein erhalten werden. Die Lösung desselben in kaltem Wasser wird mit Silberoxyd zersetzt, das gebildete Chlorsilber abfiltrirt und das Filtrat durch Schwefelwasserstoff vom Silber befreit. Der Rückstand, welcher beim Verdunsten des Filtrats im Vacuum über Schwefelsäure bleibt, wird mit absolutem Alkohol ausgekocht, bis das Filtrat beim Erkalten keine Krystalle des Diamids mehr absetzt. Der Rückstand bedarf nur der Krystallisation aus der kalten wäs-

serigen Lösung mittelst freiwilliger Verdunstung, um das reine Triglycolamidsäuretriamid darzustellen. Das Diamid der Diglycolamidsäure kann entweder in derselben Weise oder durch Umkrystallisiren aus der heifsen alkoholischen Lösung ebenfalls rein erhalten werden.

In den Fällen, bei welchen zur Zersetzung des Monochloressigsäureäthers mittelst alkoholischen Ammoniaks dieses im Ueberschufs angewendet worden, bildet sich, wie ich schon oben angedeutet habe, namentlich wenn die Erhitzung jener Mischung bei 100° C. geschah, noch ein anderer Körper, der durch Alkohol, besonders aber durch Aether als ein Syrup gefällt wird, und welcher im Wasser sehr leicht löslich ist.

Es gelingt nicht, diesen Körper von dem beigemengten salzsauren Diglycolamidsäurediamid vollkommen zu reinigen. Durch allmäligen Zusatz von Alkohol zu der wässerigen Lösung vermag man indefs den gröfsten Theil desselben zu scheiden. Ist diefs möglichst geschehen, so setzt sich durch ferneren Zusatz von Alkohol ein Syrup ab, in dem sich aber bald doch noch einige Krystalle bilden. Durch Auflösen des Syrups in verdünntem Alkohol kann man die darin sich nur schwer und langsam lösenden Krystalle abscheiden, aber der aus dieser filtrirten Lösung durch Alkohol von Neuem gefällte Syrup enthält immer noch etwas des Diamids der Diglycolamidsäure, und selbst noch, wie ich gleich zeigen will, von dem entsprechenden Derivat der Triglycolamidsäure.

Versetzt man die Lösung jenes Syrups mit essigsaurem Silberoxyd im Ueberschufs und fällt man das durch Schwefelwasserstoff vom Silber befreite und neben Schwefelsäure und Natronhydrat im Vacuum auf ein geringes Volum gebrachte Filtrat, nachdem etwas Ammoniakflüssigkeit hinzugefügt ist, mit Alkohol und Aether, so entsteht ein syrupartiger Niederschlag, der aber noch etwas feste Substanz enthält, welche

durch verdünnten Alkohol, worin jener Syrup sich löst, als darin unlöslich ausgeschieden werden kann. In der hierbei resultirenden festen Substanz fand sich bei meinem Versuch neben etwas Diglycolamidsäurediamid auch etwas Triglycolamidsäuretriamid, welches durch seine Schwerlöslichkeit in kochendem Alkohol von jenem geschieden werden kann.

Aus einer grofsen Menge kochenden Alkohols beim Erkalten krystallisirt bildete es kleine mikroscopische sechsseitige Täfelchen, welche bei der Analyse zu folgenden Zahlen führten :

0,2166 Grm. gaben 0,3036 Kohlensäure und 0,1280 Wasser.

	gefunden	berechnet	
Kohlenstoff	38,23	38,30	6 Є
Wasserstoff	6,57	6,38	12 H
Stickstoff	—	29,79	4 N
Sauerstoff	—	25,53	3 Θ
		100,00.	

Aus den Resultaten dieser Versuche ergiebt sich, dafs bei Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Monochloressigsäureäther, mag von jenem ein Ueberschufs angewendet werden oder nicht, stets sowohl Diglycolamidsäurediamid als Triglycolamidsäuretriamid entsteht, aber in ersterem Falle von letzterem eine nur sehr geringe Menge. Wahrscheinlich ist auch Glycocollamid ein stetes Product dieser Reaction; doch ist es wegen der gröfseren Schwierigkeit, diesen Körper von überlegenen Mengen jener und von Salmiak zu trennen, nur möglich, die Bildung desselben dann nachzuweisen, wenn das alkoholische Ammoniak in starkem Ueberschufs angewendet wird, in welchem Falle offenbar eine gröfsere Quantität desselben entsteht.

Meine Versuche lehren ferner, dafs zwar bei gewöhnlicher Temperatur die Zersetzung des aus dem Monochloressigsäureäther sich leicht bildenden Monochloracetamids nicht

beendet werden kann, dafs es aber vortheilhaft ist, die Temperatur der Mischung nicht bis zur Siedehitze des Wassers zu steigern.

In dem Folgenden sollen das Glycocollamid und das Diglycolamidsäurediamid, sowie die bisher von mir studirten Verbindungen derselben beschrieben werden.

Salzsaures Diglycolamidsäurediamid. — Wie diese Verbindung entsteht, ist schon oben erwähnt. Man erhält sie am Leichtesten aus dem in fester Form ausgeschiedenen Product der Einwirkung von überschüssigem alkoholischem Ammoniak auf Monochloressigsäureäther bei 60 bis 70° C., durch Lösen desselben in wenig Wasser und Fällen mit Alkohol und mehrfache Wiederholung dieser Operation.

Die so erhaltenen Mutterlaugen enthalten aber noch viel dieses Körpers. Versetzt man sie mit salzsäurehaltigem Platinchlorid und Aether, so fällt ein Gemisch von Platinverbindungen nieder, welches mit Aetheralkohol gewaschen, auf dem Filtrum getrocknet, und endlich ebenfalls auf demselben mit kochendem Wasser übergossen sich schliefslich ganz auflöst. Hat man die Filtrate in verschiedenen Portionen aufgefangen, so findet man in den letzten derselben nur Platinsalmiak. Die aus den ersten Portionen des Filtrats beim Erkalten abgeschiedenen Krystalle werden wieder auf einem Filtrum gesammelt und nochmals in derselben Weise auf dem Filtrum in kochendem Wasser gelöst, bis die beim Erkalten anschiefsenden Krystalle frei sind von octaëdrischem Platinsalmiak.

Aus diesen Krystallen, oder aus den, wie weiter unten beschrieben werden wird, als Nebenproduct bei Darstellung des salzsauren Glycocollamidplatinchlorids erhaltenen kann das salzsaure Diglycolamidsäurediamid durch Digestion mit der wässerigen Lösung der äquivalenten Menge Salmiak bei 50 bis 60°, Filtration, Verdunsten des Filtrats im Vacuum,

Fällung der concentrirten Lösung durch Alkohol und Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol leicht rein erhalten werden.

Das reine salzsaure Diglycolamidsäurediamid lieferte bei der Analyse folgende Zahlen :

0,1843 Grm. gaben 0,1571 Chlorsilber.

0,2040 Grm. gaben 0,1734 Chlorsilber.

0,2755 Grm. lieferten 0,2899 Kohlensäure und 0,1533 Wasser.

0,5939 Grm. entwickelten beim Kochen mit Barythydrat reichlich Ammoniak, dessen Menge in Form von Platin bestimmt wurde. Es resultirten 0,6916 Grm. Platin. Aus der rückständigen barythaltigen Flüssigkeit ward das Chlor durch Silberoxyd, der Baryt durch Schwefelsäure genau ausgefällt und der Nachweis geführt, dafs aus der filtrirten klaren Lösung bis auf den letzten Tropfen Diglycolamidsäure auskrystallisirte. Hieraus folgt, dafs die aus jenen 0,6916 Grm. Platin berechnete procentische Stickstoffmenge nur zwei Drittel der in dem analysirten Körper enthaltenen Quantität desselben ausmachte.

Der analysirte Körper besteht aus :

	gefunden	berechnet	
Kohlenstoff	28,70	28,66	4 G
Wasserstoff	6,18	5,97	10 H
Stickstoff	24,79	25,08	3 N
Sauerstoff	19,31	19,10	2 Θ
Chlor	21,02	21,19	1 Cl
	100,00	100,00.	

Das salzsaure Diglycolamidsäurediamid ist eine farblose, in Wasser leicht, in Alkohol schwer lösliche, sauer reagirende, aus der wässerigen Lösung leicht in gut ausgebildeten Krystallen anschiefsende Substanz, deren Form ein schiefes rhombisches Prisma ist, dessen Winkel wegen mangelhafter Spiegelung der Prismenflächen nicht genau mefsbar ist. Einmal habe ich ihn mittelst des Mikroscops an einem zufällig gebildeten gröfseren Krystall annähernd bestimmt und gleich 35 bis 36° gefunden. An diesem Krystall, dessen scharfe Seitenkante gerade abgestumpft war und der mehrere auf

diese Abstumpfungsfläche aufgesetzte schiefe Endflächen zeigte, konnten die Winkel, die diese Flächen mit einander bildeten, reflexionsgoniometrisch gemessen werden. Eine dieser Flächen erschien wie eine gerade Endfläche. Doch haben die Messungen herausgestellt, dafs sie es in der That nicht war.

Zeichnung Fig. 1 Taf. II giebt ein Bild von dem Habitus des beschriebenen Krystalls. Die gemessenen Winkel sind folgende :

$$
\begin{aligned}
p : A &= 128^0\ 2' \\
p : p' &= 163^0\ 5' \\
p' : x' &= 157^0 20' \\
x' : x &= 158^0 20' \\
x : A' &= 113^0 44' \\
x' : A &= 88^0\ 5' \\
x' : A' &= 91^0 55'.
\end{aligned}
$$

Später habe ich so grofse Krystalle nicht wieder erhalten können und die Untersuchung der kleinen hat eine etwas abweichende Form ergeben. Der Winkel des Prismas betrug auch circa 35 bis 36°. Genau mefsbar waren weder dieser noch sonst irgend ein anderer Winkel. Es erschien an diesen Krystallen die Abstumpfung der scharfen Prismenkante (*A*) Fig. 2 Taf. II und als Endigung eine vordere schiefe Endfläche (*x*) und nach Hinten ein Flächenpaar (*o*).

In der Hitze schmilzt diese Verbindung, bräunt sich aber zugleich und stöfst weifse Dämpfe aus, die zum Theil aus Salmiak bestehen. In stärkerer Hitze scheidet sie eine reichliche Menge schwerverbrennlicher Kohle ab.

Die Lösung dieses Körpers in Wasser giebt mit Platin- und Goldchlorid Niederschläge, nicht aber mit Quecksilberchlorid. Letzteres verbindet sich damit nicht. Denn wird die Mischung der concentrirten Lösungen beider Körper mit Alkohol und Aether bis zur Trübung vermischt, so scheiden

sich zwar allmälig kleine Krystalle aus, allein dieselben sind, wenn mit Aetheralkohol gewaschen, gänzlich frei von Quecksilber.

Salzsaures Diglycolamidsäurediamidplatinchlorid. — Wird die concentrirte Lösung der so eben beschriebenen Verbindung mit einer Lösung von Platinchlorid versetzt, so entsteht ein gelber Niederschlag, der mit Alkohol gewaschen und in heifsem Wasser wieder gelöst in kleinen gelben blätterigen Krystallen anschiefst; durch Umkrystallisiren gereinigt erweist er sich als salzsaures Diglycolamidsäurediamidplatinchlorid. Die Platinbestimmungen zweier Proben dieses Körpers von verschiedenen Darstellungen beweisen diefs zur Genüge.

I. 0,2178 Grm. der bei 105° C. nicht an Gewicht verlierenden Substanz hinterliefsen 0,0632 = 29,01 pC. Platin.

II. 0,2503 Grm. gaben 0,0730 Platin = 29,16 pC.

Die Rechnung verlangt 29,27 pC. Platin.

Diese Verbindung krystallisirt beim Erkalten der heifsen wässerigen Lösung in Form kleiner, prächtig goldgelb gefärbter, sehr glänzender prismatischer Krystalle, die unter der Loupe als lang gestreckte sechsseitige Tafeln erscheinen. Fig. 3 auf Taf. II. giebt ein Bild von der Form dieser Krystalle. Sie gehören dem rhombischen Systeme an. Die Prismenflächen sind jedoch kaum zu entdecken. Dagegen treten die Abstumpfungsflächen der stumpfen (*A*) und der scharfen Prismenkante (*B*) auf und als Endigung die Flächen (*o*) eines Rhombenoctaëders.

In kaltem Wasser sind diese Krystalle sehr schwer, in heifsem etwas leichter, in Alkohol unlöslich.

Salzsaures Diglycolamidsäurediamidgoldchlorid. — Diese Verbindung erhält man ganz in derselben Weise wie die Platinverbindung; nur mufs dieselbe nur durch starkes Abpressen und Umkrystallisiren aus der warmen wässerigen Lösung gereinigt werden.

Eine Goldbestimmung bewies, dafs die mir vorliegende Substanz, welche bei 100 bis 105° C. nicht an Gewicht verlor, obengenannte Verbindung in reinem Zustande darstellte.

0,2527 Grm. hinterliefsen geglüht 0,1051 Gold.

Gefunden sind also 41,59 pC. Gold und die Rechnung verlangt 41,70 pC.

Aus der heifsen wässerigen Lösung durch Erkalten krystallisirt bildet dieser Körper gelbe, sehr dünne Blättchen, welche als sechsseitige Tafeln mit zwei Winkeln von circa 86° und vier von circa 137° erscheinen. Er ist in Wasser zwar leichter löslich als das eben beschriebene Platinsalz, aber doch wenigstens in kaltem Wasser nicht ganz leicht. Alkohol löst ihn noch schwerer. Aus der heifsen alkoholischen Lösung sondert sich der gröfste Theil der Verbindung wieder ab, doch bleibt die Lösung gelb gefärbt. Die aus der alkoholischen Lösung abgeschiedenen Krystalle bilden lange Nadeln, deren Flächen aber nicht eben sind, sondern rauh erscheinen. In der Wärme schmelzen die Krystalle dieser Goldverbindung zu einer braungelben Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Erhitzt man stärker, so wirft die braungelbe Flüssigkeit Blasen, bräunt sich immer mehr und schwärzt sich endlich, salzsaure Dämpfe entwickelnd. Die rückbleibende Kohle verbrennt schwierig. Zuletzt bleibt metallisches Gold zurück.

Diglycolamidsäurediamid. — Zur Darstellung dieses Körpers bedient man sich am Besten der salzsauren Verbindung. Man fügt zu der wässerigen Lösung derselben allmälig feuchtes Silberoxyd, bis die trübe Flüssigkeit selbst nach längerem Umrühren die bräunlich-graue Färbung behält. Man filtrirt nun ab, fällt das aufgelöste Silber mit Schwefelwasserstoff, filtrirt von Neuem und verdunstet die Lösung im Vacuum. Hierbei scheidet sich das Diamid bald aus der Lösung ab. Es ist also im Wasser durchaus nicht ganz leicht löslich. Es kry-

stallisirt aus dieser Lösung in rhombischen Tafeln. Am Leichtesten läfst es sich aus der alkoholischen Lösung umkrystallisiren.

In heifsem Alkohol ist das Diglycolamidsäurediamid nämlich viel leichter löslich als das Tryglycolamidsäuretriamid, in kaltem Alkohol ist es aber fast unlöslich. Beim Erkalten der kochenden concentrirten Lösung in Alkohol scheidet es sich in Form kleiner, farbloser, glänzender Blättchen aus, die zuweilen die Gestalt flacher Nadeln annehmen.

Das Diglycolamidsäurediamid ist eine so starke Basis, dafs seine concentrirte wässerige Lösung stark alkalisch reagirt. Sein Geschmack ist kühlend, etwas Ekel erregend. Erhitzt man es vorsichtig, so schmilzt es zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Bei stärkerer Hitze bräunt und schwärzt es sich und hinterläfst endlich eine grofse Menge schwer verbrennlicher Kohle. Im Rohr erhitzt liefert es theils ein flüssiges, theils ein festes Zersetzungsproduct. Letzteres besteht zumeist aus kleinen Krystallen von kohlensaurem Ammoniak, ersteres aus einer wässerigen Lösung desselben.

Es schien mir als analytischer Beleg dafür, dafs dieser wie angegeben aus der salzsauren Verbindung erhaltene Körper wirklich das reine Diglycolamidsäurediamid ist, eine Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung genügend.

0,2376 Grm. der bei 105° C. an Gewicht nicht verlierenden Substanz lieferten 0,3173 Kohlensäure und 0,1505 Wasser.

	gefunden	berechnet	
Kohlenstoff	36,42	36,64	4 Ꞓ
Wasserstoff	7,04	6,87	9 H
Stickstoff	—	32,06	3 N
Sauerstoff	—	24,43	2 Ꝋ
		100,00.	

Die empirische Formel dieses Körpers ist also $Ꞓ^4H^9N^3Ꝋ^2$ und die rationelle

$$N\left\{\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}C^2H^2O\\ \quad NH^2\end{array}\right\}\\ \left.\begin{array}{l}C^2H^2O\\ \quad NH^2\end{array}\right\}\\ H\end{array}\right. \quad \text{oder} \quad \begin{array}{l}NH^2\\ CO\\ CH^2\\ NH\\ CH^2\\ CO\\ NH^2.\end{array}$$

Salzsaures Glycocollamidplatinchlorid. — Diese Verbindung erhält man am Besten, wenn man Monochloressigsäureäther mit dem achtfachen Volum einer gesättigten Lösung von Ammoniak in Alkohol zunächst einige Tage sich selbst überläfst, wobei sich Krystalle von Monochloracetamid abscheiden. Erwärmt man nun auf 60 bis 70° C., so lösen sich diese Krystalle allmälig wieder auf, während sich Krystalle von Salmiak aussondern. Nachdem jene Mischung dieser Temperatur 24 Stunden ausgesetzt gewesen war, wobei sie sich gar nicht oder nur sehr wenig röthlich färbt, läfst man erkalten, filtrirt den ausgeschiedenen Salmiak ab, läfst das noch vorhandene freie Ammoniak unter einer Glocke neben Schwefelsäure verdunsten, und versetzt die auf Zusatz von möglichst wenig Wasser erhaltene Lösung mit einem Ueberschufs einer alkoholischen Lösung von salzsäurehaltigem Platinchlorid. Nach Zusatz des doppelten Volums der Flüssigkeit an Aether stellt man die Mischung einige Zeit bei Seite, filtrirt dann den erhaltenen Niederschlag ab und wascht ihn mit Aetheralkohol aus. Bringt man ihn nun in wenig lauwarmen Wassers, so löst sich das darin enthaltene salzsaure Glycocollamidplatinchlorid leicht auf, während der gröfste Theil des Ammoniumplatinchlorids, sowie der Platinverbindungen des Diglycolamidsäurediamids und vielleicht auch das Triglycolamidsäuretriamid ungelöst zurückbleiben, aus welchem Nebenproducte nach der schon oben (S. 184) beschriebenen Methode das salzsaure Diglycolamidsäurediamidplatinchlorid in reichlicher Menge gewonnen werden kann.

Durch freiwilliges Verdunsten jener Lösung in wenig lauwarmem Wasser erhält man dann grofse Krystalle jener

Verbindung, die indessen in einer syrupartigen Masse eingebettet und noch mit den drei anderen genannten Platinchloridverbindungen verunreinigt sind. Von ersterem trennt man sie durch verdünnten Alkohol, worin jener Syrup sich leichter löst, als die Krystalle; von diesen durch Aussuchen der grofsen Krystalle und Umkrystallisiren aus der wässerigen Lösung.

Die Grundform dieser Krystalle ist ein klinorhomboëdrisches Prisma mit stark ausgeprägter Abstumpfung der scharfen Prismenkante. Die Prismenflächen sind wegen sehr stark entwickelter schiefer Endflächen (*p* Fig. 4 auf Taf. II) auf der vorderen Seite und (*x*) auf der hinteren, sowie durch die Abstumpfungsfläche der scharfen Prismenkante (*B*) sehr wenig entwickelt. Meist sind die Krystalle, wie die Zeichnung darstellt, zwillingsartig verwachsen. Indessen ist der dadurch entstehende einspringende Winkel kaum bemerkbar. Dem entspricht die fast gleiche Neigung der Prismenfläche einerseits und der vorderen und hinteren schiefen Endfläche andererseits.

Die Messung der Winkel, welche von dem Assistenten am hiesigen mineralogischen Museum, Herrn Münter, welcher auch an dem chemischen Theil dieser Abhandlung dankenswerthen Antheil hat, ausgeführt ist, ergab Folgendes :

$$S : S = 116^0\ 9'$$
$$B : S = 143^0 22'$$
$$p : x = 81^0 25'$$
$$B : p = 91^0 25'$$
$$B : x = 94^0 12'$$
$$S : x = 110^0 40'$$
$$S : p = 112^0 10'.$$

Die letzten beiden Winkel haben nicht sehr genau gemessen werden können.

In Wasser ist dieser Körper leicht löslich, in starkem Alkohol dagegen löst er sich nicht auf, wohl aber, wenn

auch schwierig, in verdünntem. In Aether ist er unlöslich. Beim Erhitzen schwärzt er sich, bläht sich auf, wirft Blasen und erzeugt ein weifses Sublimat, das im Wesentlichen aus Salmiak besteht.

Die Analyse dieser Krystalle führte zu folgenden Zahlen:

0,4294 Grm. verloren bei 105° C. 0,0258 Wasser.

0,3996 Grm. der bei 105° C. getrockneten Substanz lieferten mit einem Gemenge von Kupferoxyd und Bleioxyd im Sauerstoffstrom verbrannt 0,1268 Kohlensäure und 0,1006 Wasser und hinterliefsen im Schiffchen 0,1414 Platin.

0,1832 Grm. verloren bei 105° C. 0,0112 Wasser.

0,1724 Grm. der trockenen Substanz lieferten nach der Methode von Will und Varrentrapp 0,1160 Platin.

Hieraus ergiebt sich folgende Zusammensetzung der bei 105° C. getrockneten Krystalle.

	gefunden	berechnet	
Kohlenstoff	8,66	8,56	4 Ꞓ
Wasserstoff	2,79	2,50	14 H
Stickstoff	9,56	9,99	4 N
Sauerstoff	—	5,71	2 Ꝋ
Chlor	—	38,01	6 Cl
Platin	35,38	35,23	1 Pt
		100,00.	

Die Formel für diese Substanz ist also : $2 (Ꞓ^2H^7N^2ꝊCl) + PtCl^4$. Die Krystalle selbst enthalten zwei Molecule Wasser. Gefunden sind 6,01 und 6,11 pC. Die Rechnung verlangt 6,04 pC. Wasser.

Die gefundene Stickstoffmenge ist um 0,4 pC. zu gering ausgefallen. Es rührt diefs offenbar davon her, dafs auch das Glycocollamid wie die Amide der Di- und Triglycolamidsäure bei Einwirkung von feuchtem Natronkalk sofort Ammoniak entwickelt, eine Fehlerquelle, die sich nicht ganz hat vermeiden lassen, obgleich die Mischung des Natronkalks mit der Substanz nicht in einem Mörser, sondern möglichst schnell in dem zur Verbrennung dienenden Rohr selbst geschah.

Die Resultate dieser Analyse beweisen, dafs die untersuchte Substanz die Platinchloridverbindung des salzsauren Glycocollamids, des salzsauren Oxäthylenammonamins, des salzsauren Oxäthylenharnstoffs ist.

Salzsaures Glycocollamid. — Wird die oben beschriebene Platinverbindung in wenig Wasser gelöst und mit so viel Salmiak versetzt, dafs die ganze Menge des Platins in Ammoniumplatinchlorid verwandelt werden kann, so erhält man durch Verdunsten des vom Niederschlag getrennten Filtrats über Schwefelsäure im Vacuum, Wiederauflösen der krystallinischen Masse in Wasser und Fällung der nochmals filtrirten Flüssigkeit mit Alkohol und Aether lange aber sehr dünne nadelförmige Krystalle, die mit Aetheralkohol gewaschen und in Wasser gelöst der freiwilligen Verdunstung überlassen theils in nadelförmigen, theils in schief rhombisch-prismatischen Krystallen anschiefsen. Die Form derselben genau zu studiren war nicht möglich, theils weil sie wenig deutlich ausgebildet sind, theils weil mir nur eine kleine Menge dieser Substanz zu Gebote stand. So viel liefs sich jedoch ermitteln, dafs die Krystalle dem klinorhombischen System angehören; die Prismenflächen Fig. 5 auf Taf. II bilden einen Winkel von circa 104° C. Die scharfe Prismenkante ist stark abgestumpft. Als Endigung tritt theils ein vorderes (*n*), theils ein hinteres Flächenpaar (*o*) auf; das hintere ist aber wegen gleichzeitig vorhandener gleichgeneigter schiefer Endfläche (*x*) wenig entwickelt..

Das salzsaure Glycocollamid löst sich in Wasser sehr leicht, in Alkohol nur schwierig auf; in Aether ist es unlöslich. Vorsichtig erhitzt schmilzt es zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Etwas stärker erhitzt färbt sich die geflossene Substanz unter Ausstofsen weifser Dämpfe gelb, braun, selbst schwarz, ohne Blasen zu werfen. Noch stärker erhitzt kommt die schwarze

Flüssigkeit unter Entwickelung weifser Dämpfe ins Kochen und hinterläfst endlich eine aufgeblähte, schwer verbrennliche Kohle.

Zur Ermittelung der Zusammensetzung dieses Körpers habe ich, da davon nur sehr wenig in meiner Hand war, eine und dieselbe Probe zur Chlorbestimmung, zur Bestimmung des Ammoniaks, welches durch Barythydrat ausgetrieben wird, und zu dem Nachweis benutzt, dafs bei dieser Zersetzung Glycocoll entsteht.

Die salpetersaure Lösung von 0,3033 Grm. der bei 105° C. nicht an Gewicht verlierenden Substanz ward mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt. Es wurden 0,3936 Grm. Chlorsilber erhalten. Nach Entfernung der geringen Menge überschüssigen Silbers durch möglichst wenig Salzsäure ward durch Kochen mit Barythydrat das Ammoniak ausgetrieben. Es resultirten 0,2707 Grm. Platin. Nach Entfernung des Baryts durch kohlensaures Ammoniak ward verdunstet und nach erneutem Zusatz von etwas Ammoniak durch Alkoholzusatz die Krystallisation des Glycocolls veranlafst. Die gebildeten Krystalle hatten alle Eigenschaften des Glycocolls, namentlich den süfsen Geschmack und die Fähigkeit, mit Wasser und Kupferoxyd gekocht eine tiefblaue Lösung zu geben, welche in concentrirtem Zustande beim Erkalten die characteristischen zarten feinen Nadeln des Glycocolls absetzt.

Aus den gegebenen Daten ergiebt sich folgende Zusammensetzung unter der Voraussetzung, dafs nur die Hälfte des Stickstoffs als Ammoniak ausgetrieben war :

	gefunden	berechnet	
Kohlenstoff	—	21,72	2 Ɵ
Wasserstoff	—	6,33	7 H
Stickstoff	25,36	25,34	2 N
Sauerstoff	—	14,48	1 Ɵ
Chlor	—	32,13	1 Cl
		100,00.	

Das salzsaure Glycocollamid giebt in concentrirter Lösung mit Platinchlorid einen krystallinischen Niederschlag, der sich durch Alkoholzusatz noch bedeutend vermehrt. Derselbe hat alle Eigenschaften des oben beschriebenen Platinsalzes.

Auf Zusatz von Goldchlorid zur concentrirten Lösung dieser Verbindung entsteht ebenfalls ein krystallinischer Niederschlag von gelber Farbe, der, wie die mikroscopische Untersuchung lehrt, theils rectanguläre, gestreckte, theils rhombische Tafeln bildet. Die nähere Untersuchung ergiebt, dafs die Krystalle gerade rhombische Prismen mit Winkeln von circa 114° C. sind. Die Endigung derselben ist meistens durch die gerade Endfläche gebildet.

Mangel an genügender Menge Substanz verhinderte die nähere Untersuchung dieses Körpers. Ich habe mich nur noch überzeugen können, dafs derselbe in Alkohol nicht unaber doch so schwer löslich ist, dafs er ohne bedeutenden Verlust mit dieser Flüssigkeit ausgewaschen werden kann.

Glycocollamid. — Dieser Körper kann durch Silberoxyd aus der Lösung der salzsauren Verbindung abgeschieden werden. Die noch Silberoxyd enthaltende filtrirte Flüssigkeit reagirt stark alkalisch, welche Reaction eben so stark bleibt nach Abscheidung des gelösten Silberoxyds durch Schwefelwasserstoff. Treibt man aus der wieder filtrirten Flüssigkeit den Schwefelwasserstoff durch Kohlensäure aus, so entsteht eine Verbindung dieser Säure mit dem Glycocollamid, welche nach dem Verdunsten im Vacuum neben Schwefelsäure als ein allmälig krystallinisch erstarrender, alkalisch reagirender Syrup zurückbleibt. Die so erhaltene feste Substanz braust sowohl mit Salpetersäure als mit Salzsäure stark auf und ihre Lösung trübt Barytwasser. Wegen dieser Fähigkeit des Glycocollamids, selbst mit Kohlensäure eine Verbindung einzugehen, ist es vorzuziehen, die durch Schwefelwasserstoff vom Silber befreite Flüssigkeit sofort

im Vacuum neben Schwefelsäure zu verdunsten. Es gelang mir indessen, auch aus jenem kohlensauren Salz durch Barythydrat die Basis abzuscheiden.

Fügt man zu der Lösung desselben in Wasser überschüssig Barythydrat und zu der filtrirten Flüssigkeit so viel Schwefelsäure hinzu, dafs in der wieder filtrirten Flüssigkeit weder Baryt noch Schwefelsäure zu entdecken ist, so erhält man beim Verdunsten derselben im Vacuum das Glycocollamid. Da dieser Körper indessen in Wasser äufserst leicht löslich ist, so gelingt es nicht, ihn in deutliche Krystalle überzuführen. Bei einem Versuch, durch Umkrystallisiren desselben aus kochendem verdünntem Alkohol gröfsere Krystalle zu erzielen, bildeten sich allerdings Krystalle, die jedoch nicht alkalisch reagirten und alle Eigenschaften des Glycocolls besafsen. In der That enthielt der Niederschlag, welchen Platinchlorid in der von den Krystallen getrennten Flüssigkeit hervorbrachte, merkliche Mengen Ammoniumplatinchlorid. Ein Theil also des Glycocollamids hatte sich unter dem Einflufs des Wassers des verdünnten Alkohols in der Siedehitze in Glycocoll und Ammoniak zerlegt.

Aus der Lösung in kochendem absolutem Alkohol das Glycocollamid zu krystallisiren gelingt auch nicht, obgleich sich darin so viel davon löst, dafs die Lösung alkalisch reagirt. Denn beim Erkalten der heifsen Lösung scheidet sich Nichts ab.

Wird das salzsaure Glycocollamid durch Silberoxyd zersetzt und aus dem Filtrat durch Schwefelwasserstoff das darin gelöste Silber gefällt, so bleibt beim Verdunsten im Vacuum ein stark alkalisch reagirender Syrup zurück, der endlich fest wird. Dieser feste Rückstand ist in dem geringsten Quantum kalten Wassers auflöslich. Jedesmal bemerkt man bei dieser Auflösung deutlichen Geruch nach Ammoniak.

Wenn jener feste Rückstand noch etwas der syrupartigen Flüssigkeit enthält, so haucht derselbe sofort, nachdem er an die Luft gebracht ist, Ammoniak aus. Es folgt daraus, dafs das durch Abdampfen der wässerigen Lösung erhaltene Glycocollamid selbst, wenn die Operation in der Kälte und im Vacuum geschieht, vom Glycocoll nicht frei sein kann.

Da das Glycocoll in absolutem Alkohol unlöslich, das Glycocollamid dagegen, wie oben erwähnt, etwas auflöslich ist, so schien mir der Versuch, beide Körper durch dieses Lösungsmittel zu scheiden, Erfolg zu versprechen. In der That bleibt beim Verdunsten der alkoholischen Lösung, bei deren Darstellung bei meinem Versuch eine kleine Menge fester Substanz ungelöst zurückblieb, ein fester weifser, theils aus zarten mikroscopischen rhombischen Täfelchen, theils aus feinen Nadeln bestehender Rückstand, der Ammoniak nicht aushaucht, dem Wasser sowohl, wie dem Alkohol stark alkalische Reaction ertheilt, einen faden, sehr verdünnter Alkalilösung ähnlichen Geschmack besitzt und an der Luft schnell zerfliefst. Dieser Körper ist ohne allen Zweifel das Glycocollamid. Seiner Bildungsweise nach kann er nichts anderes sein. Man könnte nur im Zweifel sein, ob er nicht vielleicht eine Verbindung des Glycocollamids mit Schwefelwasserstoff sein könnte. Diefs wäre nicht ganz unwahrscheinlich, weil das Glycocollamid Kohlensäure zu binden vermag. Es ist indessen nicht der Fall; denn die Substanz färbt weder in wässeriger noch auch in saurer Lösung Bleizucker braun oder schwarz.

Es gelingt leicht, aus diesem Körper durch Zusatz von salzsäurehaltiger alkoholischer Platinchloridlösung das ursprüngliche Platinsalz wieder zu erzeugen.

Auf eine genaue Untersuchung dieses Körpers habe ich verzichtet, weil dieselbe wegen seiner Zersetzbarkeit und

Zerfliefslichkeit wenig Erfolg versprach, um so mehr, als die Menge der mir zu Gebote stehenden Substanz zu gering war, um bei so ungünstigen Verhältnissen ein sicheres Resultat hoffen zu lassen. Ein weiterer Umstand, der die analytische Untersuchung dieses Körpers erschwert, ist der, dafs derselbe Kohlensäure aus der Luft anzieht. Läfst man ihn, nachdem er aus der Lösung in Alkohol als krystallinische Substanz gewonnen ist, unter einer mit gewöhnlicher atmosphärischer Luft gefüllten Glocke stehen, so löst er sich in verdünnten Säuren mit Brausen.

Folgender Versuch indessen lehrt wenigstens, dafs die Menge von Ammoniak, welche aus einer nicht gewogenen Quantität der beim Verdunsten der Alkohollösung zurückbleibenden Substanz durch Kochen mit Barythydrat erhalten wird, wenigstens annähernd derjenigen Menge Glycocoll äquivalent ist, welche dabei resultirt.

Das ausgetriebene Ammoniak bestimmte ich in Form von Platin, das Glycocoll nach Entfernung des Baryts durch Kohlensäure. Da indessen das Glycocoll im Kochen etwas kohlensauren Baryt löst, so dafs die nach der Behandlung mit Kohlensäure neutrale Flüssigkeit, wenn sie gekocht wird, wieder alkalisch wird, so mufste ich den Barytgehalt des Rückstandes bestimmen. Dieser Baryt ist nicht etwa als kohlensaurer Baryt beigemengt; denn behandelt man reines Glycocoll eben so mit Barythydrat und Kohlensäure, so entwickelt die schliefslich erhaltene concentrirte barythaltige Lösung des Glycocolls, selbst erhitzt, auf Zusatz von Salzsäure kein Gas. Er kann also nur als Glycocollbaryt in Rechnung gezogen werden.

Ich erhielt 0,1640 Grm. Platin, 0,1443 Grm. barythaltigen Glycocolls und daraus 0,0298 Grm. schwefelsauren Baryt.

Nimmt man an, jener Baryt sei als Glycocollbaryt in dem Glycocoll enthalten gewesen, so berechnet sich die

Menge des letzteren zu 0,1271 Grm. Die den 0,1640 Grm. Platin entsprechende Menge Glycocoll ist 0,1246 Grm., also nahezu die gefundene.

Möglich, dafs trotz aller Sorgfalt ein kleines Quantum des Glycocollamids schon in Glycocoll und Ammoniak zerlegt war.

Schliefslich will ich noch eines Körpers Erwähnung thun, welchen ich bei Gelegenheit der Darstellung des Glycocollamidplatinchlorids als Nebenproduct erhielt. Es ist diefs eine mit gelbrothem Licht durchsichtige, das Licht aber mit dunkel schwarzgrüner Farbe zurückwerfende, also in der Farbe dem Murexid ähnliche Platinverbindung, welche bei Verdunstung der Mutterlaugen, aus denen die Platinverbindung des Glycocollamids auskrystallisirt ist, anschiefst. Diese Verbindung kann mit Alkohol, der etwa mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt ist, gewaschen werden. Sie ist darin fast unlöslich, während die nebenbei vorhandenen Körper sich darin lösen. Von etwa vorhandenen Resten von Platinsalmiak trennt man sie durch Auflösen in kaltem Wasser, worin sie mit gelblicher Farbe leicht auflöslich ist, und durch Umkrystallisiren.

Dieser Körper kann auch aus dem reinen Glycocollamidplatinchlorid erhalten werden, wenn man dasselbe mit etwas Salzsäure und Platinchlorid in verdünntem Alkohol löst und diese Lösung bei gelinder Wärme verdunstet.

Bis jetzt habe ich diesen Körper noch nicht analysiren können, weil er mir nur in geringer Menge zu Gebote steht. Ich hoffe aber in Kurzem mehr davon in Händen zu haben, und werde dann nicht verfehlen, die damit erhaltenen analytischen Resultate zu veröffentlichen.

Bei der Darstellung der Platinverbindungen des Diglycolamidsäurediamids sowie des Glycocollamids resultirten reichliche Mengen von Mutterlaugen, welche nicht zum Krystallisiren zu bringen waren. Es schien mir von Interesse, zu untersuchen, ob dieselben im Wesentlichen aus den salzsauren Verbindungen der Glycolamidsäuren bestünden. Der Versuch hat diese Voraussetzung vollkommen bestätigt.

Die durch Salmiaklösung möglichst von Platinchlorid befreite Lösung derselben liefert beim Kochen mit Barythydrat eine geringe Menge eines aus triglycolamidsaurem Baryt bestehenden weifsen schwerlöslichen Niederschlags. Aus dem durch Schwefelsäure vom Baryt, durch Silberoxyd von der Salzsäure befreiten Filtrat gelingt es mit Hülfe der von mir angegebenen Scheidungsmethode, mittelst kohlensauren Zinkoxyds leicht eine reichliche Menge von reiner Diglycolamidsäure und namentlich von reinem Glycocoll abzuscheiden.

Aus vorstehender Untersuchung ergiebt sich, dafs das Glycocollamid oder Oxäthylenammonamin sich in seiner Verbindung mit Salzsäure so verhält wie die Harnstoffe, d. h., dafs es zwar im Molecul zwei Atome Stickstoff enthält, aber doch nur eine einsäurige Basis ist, und diefs deshalb, weil das eine Stickstoffatom wie im Harnstoff in Form eines Ammoniums den Wasserstoff des Ammoniaks vertritt, also nicht in Form des Ammoniakstickstoffs in der Verbindung enthalten ist, wie diefs bei den Diaminen der Fall ist. Leider ist es mir wegen der grofsen Leichtigkeit, mit welcher dieser Körper sich in freiem Zustande zersetzt, so wie wegen der Schwierigkeit, sich gröfsere Mengen desselben zu verschaffen, nicht möglich gewesen, das gleiche Verhalten desselben zu anderen Säuren experimentell nachzuweisen.

Dessen ungeachtet halte ich durch die ermittelten Thatsachen die analoge Beschaffenheit des Glycocollamids und des Harnstoffs für erwiesen. Jenes kann füglich als Oxäthylenharnstoff bezeichnet werden.

Ist diefs aber angenommen, so ist nicht zweifelhaft, dafs das in dieser Abhandlung beschriebene Diglycolamidsäurediamid dem Biuret analog ist. Beide sind Imidharnstoffe. Das früher beschriebene Triglycolamidsäuretriamid dagegen kann als ein Nitrilharnstoff angesehen werden, welche Verbindung noch ohne Analogie dasteht. Einen Nitrilharnstoff, der zum gewöhnlichen Harnstoff in demselben Verhältnifs stünde, wie der Oxäthylennitrilharnstoff (das Triglycolamidsäuretriamid) zum Oxäthylenharnstoff (dem Glycocollamid), kennt man noch nicht. Vielleicht entsteht er neben dem Biuret bei Erhitzung des Harnstoffs. Vielleicht ist aber das Ammelid, das hierbei bekanntlich immer in kleiner Menge entsteht, ein Product der Weiterzersetzung des Nitrilharnstoffs. Die Zusammensetzung desselben ist nämlich die dieses Körpers minus ein Molecul Wasser. Vielleicht bildet es sich nur, weil der Nitrilharnstoff bei der Temperatur, bis zu welcher man zur Darstellung des Biurets den Harnstoff zu erhitzen hat, eben in Ammelid und Wasser zerlegt wird. Vielleicht gelingt es durch vorsichtiges Erhitzen gleicher Molecule Harnstoff und Biuret den Nitrilharnstoff zu erzeugen. Dann würde man die Ammelidbildung aus Harnstoff

$$3\,\text{€}H^4N^2\text{Θ} = 2\,NH^3,\ \text{€}^3H^4N^4\text{Θ}^2,\ H^2\text{Θ}$$

formuliren müssen, wogegen der Umstand zu sprechen scheint, dafs hierbei stets auch Kohlensäure gebildet wird. Diese Kohlensäure könnte freilich erst dem Umstande seinen Ursprung verdanken, dafs bei der Entstehung des Ammelids sich Wasser bildet, welches bei der stattfindenden hohen Temperatur mit Harnstoff in Berührung diesen sofort in Kohlensäure und Ammoniak überführt.

Das Glycocollamid ist das zweite Glied einer homologen Reihe von Harnstoffen, welche mit dem gewöhnlichen Harnstoff beginnt und gewifs über jenes hinausgeht. Ich zweifle keinen Augenblick, dafs es gelingen wird, einen Oxypropylen-, einen Oxybutylen- u. s. w. Harnstoff darzustellen.

Diese Reihe von Harnstoffen ist der anderen auch mit dem gewöhnlichen Harnstoff beginnenden Harnstoffreihe isomer, welche man als die Reihe der zusammengesetzten Harnstoffe zu bezeichnen pflegt. Den Unterschied in der chemischen Structur dieser beiden Harnstoffreihen ergeben die beiden folgenden allgemeinen Formeln:

$$N\left\{\begin{array}{l} N(CO, H, H) \\ C^{n}H^{2n+1} \\ H \end{array}\right. \qquad\qquad N\left\{\begin{array}{l} N(C^{n+1}H^{2n}O, H, H) \\ H \\ H \end{array}\right.$$

So ist speciell der Methylharnstoff isomer dem Glycocollamid.

Eben so zweifle ich nicht, dafs gemischte Harnstoffe existiren. Ein solcher mufs z. B. entstehen, wenn es gelingt, die Hydantoïnsäure (Glycolylharnstoff) =

$$N\left\{\begin{array}{l} N(COHH) \\ \left.\begin{array}{r} C^{2}H^{2}O \\ H \end{array}\right\}O \\ H \end{array}\right.$$

in ein Amid überzuführen. Es mufs entstehen

$$N\left\{\begin{array}{l} N(CO, HH) \\ N(C^{2}H^{2}O, H, H) \\ H \end{array}\right.$$

Freilich dürfte dieser Versuch mit grofsen, wenn auch nicht unüberwindlichen Schwierigkeiten verbunden sein.

Ueber den Acetosalicylwasserstoff;

von *W. H. Perkin* *).

Bei einigen Betrachtungen über die Bildung des Cumarins mittelst Natriumsalicylwasserstoff und Essigsäureanhydrid, welche ich vor einiger Zeit veröffentlicht habe **), erwähnte ich, dafs die Bildung dieses Körpers das Resultat zweier verschiedener Reactionen zu sein scheine, deren erste in der Ersetzung von 1 Aeq. Wasserstoff in dem Salicylwasserstoff durch Acetyl und deren zweite in der Entfernung von 1 Mol. Wasser aus diesem Acetylderivat bestehe. Ich gab auch an, dafs es mir gelungen war, den bei der ersten Reaction resultirenden Körper zu erhalten, welchen ich Acetosalicylwasserstoff nannte. Ich will jetzt über die Darstellung und die Eigenschaften dieser Substanz Mittheilung machen und zeigen, unter welchen Umständen er zu Cumarin umgewandelt werden kann..

Acetosalicylwasserstoff. — Zur Darstellung dieses Körpers wird Essigsäureanhydrid zu gepulvertem Natriumsalicylwasserstoff gesetzt, welcher in reinem wasserfreiem Aether suspendirt ist, und zwar wendet man jene beiden Substanzen in äquivalenten Mengen an; chemische Einwirkung tritt dann allmälig ein, wobei die Natriumverbindung ihre gelbe Farbe verliert. Nach 24stündigem Stehen wird die ätherische Flüssigkeit von dem entstandenen essigsauren Natrium abgegossen und auf dem Wasserbad eingedampft. Auf diese Art erhält man einen öligen Körper, welcher bei dem Erkalten allmälig zu einem krystallinischen Kuchen erstarrt. Er wird durch Auspressen zwischen Fliefspapier und nachheriges Um-

*) Journal of the Chemical Society, new series, VI, 181.

**) Diese Annalen CXLVII, 229.

krystallisiren aus Alkohol gereinigt; bei der Analyse ergab dieser Körper eine der Formel $C_9H_8O_3$ entsprechende Zusammensetzung :

	berechnet		gefunden		
C_9	108	65,85	65,60	65,60	65,75
H_8	8	4,88	5,37	5,10	5,02
O_3	48	29,27	—	—	—
	164	100,00.			

Dieser Körper repräsentirt Salicylwasserstoff, in welchem 1 Aeq. Wasserstoff durch Acetyl ersetzt ist. Die Bildung desselben läfst sich ausdrücken durch die Gleichung :

$$\left(\begin{matrix} CO, H \\ C_6H_4 \\ Na \end{matrix}\Big\} O\right) + \begin{matrix} C_2H_3O \\ C_2H_3O \end{matrix}\Big\} O = \left(\begin{matrix} CO, H \\ C_6H_4 \\ C_2H_3O \end{matrix}\Big\} O\right) + \begin{matrix} Na \\ C_2H_3O \end{matrix}\Big\} O$$

Natriumsalicylwasserstoff — Essigsäureanhydrid — Acetosalicylwasserstoff — Essigs. Natrium.

Der Acetosalicylwasserstoff schmilzt bei 37° C. und erstarrt bei dem Erkalten zu einer atlasartigen krystallinischen Masse. Er siedet bei ungefähr 253° und destillirt mit nur geringer Zersetzung. Er ist äufserst löslich in Alkohol, aus welcher Lösung er in feinen seideartigen Nadeln krystallisirt. Er ist auch sehr löslich in Aether. Die Lösungen geben mit Eisenoxydsalzen keine purpurne Färbung.

Der Acetosalicylwasserstoff ist ein Aldehyd und vereinigt sich mit den zweifach-schwefligsauren Alkalien. Er löst sich leicht in den zweifach-schwefligsauren Salzen des Natriums und des Ammoniums, und bildet mit dem ersteren ein weifses taigiges Product; dieses löst sich jedoch bei dem Stehen auf, wie es scheint in Folge der Zersetzung des Acetosalicylwasserstoffs.

Dieser Körper ist auch eine Essigsäure-Verbindung und wird durch alkoholische Lösung von Kaliumhydrat rasch zersetzt, unter Bildung von essigsaurem Kalium und von Kaliumsalicylwasserstoff (salicyligsaurem Kalium) :

$$\left(\begin{matrix}COH\\C_6H_4\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O\Bigg) + 2\left.\begin{matrix}H\\K\end{matrix}\right\}O = \left(\begin{matrix}COH\\C_6H_4\\K\end{matrix}\right\}O\Bigg) + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\K\end{matrix}\right\}O + H_2O.$$

Er wird auch bei dem Kochen mit Wasser zu Essigsäure und Salicylwasserstoff zersetzt.

Verbindung von Acetosalicylwasserstoff mit Essigsäureanhydrid. — Werden Acetosalicylwasserstoff und Essigsäureanhydrid in einer zugeschmolzenen Röhre 3 bis 4 Stunden lang auf 150° C. erhitzt, so entsteht eine klare schwach braune Lösung. Schüttelt man diese zur Beseitigung von etwa vorhandenem überschüssigem Essigsäureanhydrid mit einer Lösung von kohlensaurem Natrium, so erhält man einen krystallinischen Körper, welcher durch 1- oder 2-maliges Umkrystallisiren aus Alkohol rein dargestellt werden kann. Die Analyse dieses Körpers ergab Zahlen, welche der Formel

$$C_{13}H_{14}O_6 = C_9H_8O_3,\ C_4H_6O_3$$

entsprechen :

	berechnet		gefunden
C_{13}	156	58,64	58,37
H_{14}	14	5,26	5,42
O_6	96	36,10	—
	266	100,00.	

Dieser Körper ist also eine Verbindung von Acetosalicylwasserstoff und Essigsäureanhydrid, welche der unter denselben Umständen aus Salicylwasserstoff erhaltenen entspricht :

$$\left(\begin{matrix}CO, H\\C_6H_4\\H\end{matrix}\right\}O\Bigg),\ C_4H_6O_3 \qquad \left(\begin{matrix}CO, H\\C_6H_4\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O\Bigg),\ C_4H_6O_3$$

Verb. v. Salicylwasserstoff u. Essigsäureanhydrid — Verb. v. Acetosalicylwasserstoff u. Essigsäureanhydrid.

Diese Verbindung schmilzt bei 100 bis 101° C. Bei der Destillation zersetzt sie sich, und die Zersetzungsproducte bestehen hauptsächlich aus Essigsäureanhydrid und Acetosalicylwasserstoff. Wird sie in Essigsäureanhydrid gelöst und die Lösung der Luft ausgesetzt, so scheidet sie sich in

schönen glänzenden vierseitigen schiefen Tafeln aus. Sie ist leicht löslich in heifsem, aber nur wenig löslich in kaltem Alkohol. Sie ist auch in Aether, Vierfach-Chlorkohlenstoff und Benzol löslich.

Wird sie mit Wasser in einer zugeschmolzenen Röhre einige Stunden lang auf 100° C. erhitzt, so wird das Wasser sauer, und bei längerem Erhitzen auf 150° C. wird sie vollständig zu Essigsäure und Salicylwasserstoff zersetzt :

$$\left(\left.\begin{matrix} CO,\ H \\ C_6H_4 \\ C_2H_3O \end{matrix}\right\}O\right),\ \left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ C_2H_3O \end{matrix}\right\}O + 2\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}O = \left(\left.\begin{matrix} CO,\ H \\ C_6H_4 \\ H \end{matrix}\right\}O\right) + 3\left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ H \end{matrix}\right\}O.$$

Verb. v. Acetosalicylwasserstoff u. Essigsäureanhydrid — Salicylwasserstoff

Bildung von Cumarin aus Acetosalicylwasserstoff. — Aus der Bildung der zuletzt beschriebenen Verbindung erhellt, dafs das Essigsäureanhydrid den Acetosalicylwasserstoff selbst bei 150° C. nicht zersetzt. Nach meinen Versuchen tritt auch keine Einwirkung ein, wenn man diese beiden Substanzen zusammen destillirt; das Essigsäureanhydrid geht hierbei zuerst über, und dann der unveränderte Acetosalicylwasserstoff. Auch werden bei der Destillation der Verbindung dieser beiden Körper nur Spuren von Cumarin gebildet. In welcher Weise erhielt ich nun Cumarin bei dem Erhitzen von Natriumsalicylwasserstoff und Essigsäureanhydrid, wenn der bei der hier eintretenden Reaction zuerst entstehende Acetosalicylwasserstoff nicht durch Essigsäureanhydrid unter Austreten von Wasser zersetzt wird? Lediglich auf Grund eines Umstandes, welcher auf den ersten Blick als wenig erheblich erscheinen möchte : dafs nämlich sowohl essigsaures Natrium als auch Essigsäureanhydrid anwesend sind.

Kocht man ein Gemische von Essigsäureanhydrid, Acetosalicylwasserstoff und essigsaurem Natrium während einiger Minuten, schüttelt dann das Product zur Beseitigung des essigsauren Natriums und des überschüssigen Essigsäure-

anhydrids mit Wasser, und unterwirft nun das übrig bleibende Product der Destillation, so gehen erst etwas Essigsäure und Essigsäureanhydrid über und dann steigt der Siedepunkt ziemlich rasch auf 290,5° C., bei welcher Temperatur fast reines Cumarin in beträchtlicher Menge überdestillirt.

Der bemerkenswerthe Einflufs, welcher hierbei durch die Anwesenheit des essigsauren Natriums ausgeübt wird, scheint auf dem Vorhandensein einer Natriumverbindung zu beruhen, welche dem s. g. wasserfreien zweifach-essigsauren Kalium analog ist, das von Gerhardt durch Erhitzen von essigsaurem Kalium mit Essigsäureanhydrid erhalten wurde. Dafs eine solche Natriumverbindung entsteht, habe ich durch den Versuch nachgewiesen *); aber weshalb sie ein so viel kräftigeres Reagens sei, als das Anhydrid selbst, ist schwer zu verstehen.

Die im Vorhergehenden mitgetheilten Resultate bekräftigen also die in meiner vorhergehenden Abhandlung bezüglich der Bildung des Cumarins ausgesprochenen Ansichten.

Ich habe den Butyryl- und den Valerylsalicylwasserstoff, aus welchen sich die neuen Homologe des Cumarins bilden, noch nicht dargestellt, hoffe es aber in Kürze zu thun.

---

*) Siedendes Essigsäureanhydrid löst essigsaures Natrium, und diese Lösung scheidet bei dem Erkalten eine in Nadeln krystallisirende neue Verbindung aus. Letztere ergab, von dem anhängenden Anhydrid durch Pressen zwischen Fliefspapier befreit und über Kaliumhydrat getrocknet, 12,09 pC. Natrium, während sich nach der Formel $C_2H_3NaO_2$, $C_4H_6O_3$ 12,50 berechnen. Diese Verbindung ist sehr zerfliefslich und erleidet an der Luft Zersetzung.

Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium in Zürich.

VII. Ueber das Bromadditionsproduct der Pyrotraubensäure;

von *Johannes Wislicenus.*

Vor mehreren Jahren schon *) habe ich die Mittheilung gemacht, dafs ein Molecul Brenztraubensäure zwei Atome Brom bindet und damit ein krystallinisches, leicht lösliches Product liefert. Ich habe bald darauf mich weiter mit dem Studium dieses Körpers beschäftigt und dessen Zusammensetzungsverhältnisse und allgemeinen Eigenschaften festgestellt, um späterhin seine Zersetzungsproducte zu untersuchen. Gesteigerte amtliche Inanspruchnahme und später ausgedehnte Arbeiten bei den Voruntersuchungen für eine neue Wasserversorgung der Stadt Zürich unterbrachen indessen die Fortsetzung dieser Arbeiten für längere Zeit, bis im Sommer 1867 Herr Ph. de Clermont sich bei mehrmonatlichem Aufenthalte in Zürich bereit erklärte, dieselbe aufzunehmen und auch nach seiner Rückkehr nach Paris durchzuführen. Ich theile daher meine Beobachtungen über diesen Gegenstand, so weit sie reichen, in Gegenwärtigem mit.

Wird ein Molecul Pyrotraubensäure mit einem Molecul Brom vermischt, so tritt nach einiger Zeit schwache, aber sich schnell steigernde Erwärmung ein. Es entwickelt sich dabei ziemlich viel Bromwasserstoffgas, so dafs von zugekorkten oder mit Glasstöpseln verschlossenen Gläsern die

*) Diese Annalen CXXVI, 238.

Stopfen mit Gewalt abgeworfen werden. Bei Zutritt feuchter Zimmerluft bleibt der Inhalt meistens flüssig und stöfst fortwährend starke Bromwasserstoffnebel aus; in völlig ausgetrockneter Atmosphäre dagegen oder in hermetisch verschlossenen Glasröhren bilden sich von mehreren Punkten der Wandungen aus radiale Gruppen zartester haarförmiger Krystalle, welche endlich einander erreichen und die ganze Masse erstarren machen. Sie zeigen stets eine grünliche Färbung, welche um so heller ist, je weniger die angewendete Brenztraubensäure gefärbt war.

Die Bromwasserstoffentwickelung beweist das Stattfinden eines Substitutionsvorganges, der indessen unter den angegebenen Bedingungen bei Weitem nicht bis zur Abscheidung der Hälfte des angewendeten Broms verläuft, vielmehr durch Anwendung von möglichst reiner und wasserfreier Brenztraubensäure und bei guter Abkühlung bis auf einen sehr geringen Grad beschränkt werden kann. Bei der Unbeständigkeit der destillirbaren Brenztraubensäure hat die Herstellung eines wasserfreien Präparates ihre Schwierigkeiten und gelingt wohl nie vollkommen. Durch Destillation allein kann sie schon deshalb nicht ausgeführt werden, weil sich jedesmal ein Theil zersetzt und dabei stets auch Wasser gebildet wird. Völkel*) giebt deshalb an, die mehrfach rectificirte Säure solle neben Schwefelsäure und Kali — ich wendete statt des letzteren Natronkalk an — so lange im Vacuum gehalten werden, bis etwa ein Viertel des Volums abgedunstet sei. Ich glaube, dafs schon ein geringerer Betrag, etwa ein Fünftheil oder Sechstheil, genügt; — bei zu langem Stehen auch unter der Luftpumpe wird überdiefs die Säure gelb und hinterläfst dann bei neuer Destillation einen gröfseren Rückstand als die frisch destillirte, fast farblose Säure.

---

*) Diese Annalen LXXXIX, 67.

So gereinigte Brenztraubensäure wurde möglichst schnell mit der Molecularmenge Brom in zugeschmolzene Glasröhren eingeschlossen und dieselben bis zu vollendeter Einwirkung in Eiswasser eingelegt. Nach einigen Stunden erhellt sich das tief-bromfarbige Gemisch und alsbald beginnt auch die Bildung der geschilderten Krystallgruppen, in welche sich endlich die ganze Masse verwandelt. Erweicht man jetzt die capillare Spitze des Rohrs in der Flamme, so öffnet sie sich unter schwachem Drucke, um etwas bromwasserstoffhaltige, deshalb nebelbildende Luft austreten zu lassen.

Die Untersuchung der Säure bietet grofse Schwierigkeiten dar, welche nicht wohl überwunden werden können. Die feste Masse ist so zähe, dafs sie nur schwierig aus den Gefäfsen, an deren Wandungen sie sich fest anlegt, herausgebracht werden kann. Sie nimmt aus der Luft äufserst schnell Feuchtigkeit auf und stöfst dann dicke Bromwasserstoffnebel aus, deren Menge Anfangs mit dem condensirten Wasserdampfe wächst. In wässeriger Lösung existirt sie gar nicht, auch von Alkohol wird sie sofort zersetzt, und anscheinend auch etwas von Aether. Ihre Salze sind nicht darstellbar. Beim Erhitzen schmilzt sie, aber auch nur um selbst bei absoluter Abwesenheit von Wasser grofse Massen von Bromwasserstoff zu entwickeln.

Es ist deshalb geradezu unmöglich, von einer gröfseren Menge eine kleinere Probe abzuwägen und unverändert in das Verbrennungsrohr einzuschieben. Die Darstellung so geringer Mengen, wie sie zur Elementaranalyse zur Anwendung kommen, scheitert an der Schwierigkeit genauer Abwagung der zur Synthese erforderlichen Quantitäten der Componenten. Uebrigens hätte eine solche Analyse auch kaum einen Sinn, denn es würden sich eben die angewendeten Mengen der Elemente einfach nur wiederfinden; eine Reinigung des Products aber wird sich kaum ausführen lassen.

Ich habe deshalb auf eine Elementaranalyse durch Verbrennung verzichtet, wenn sich dieselbe vielleicht auch so hätte ausführen lassen, dafs ein Glasröhrchen aus einem gröfseren Vorrathe des Gemisches von Brom und Brenztraubensäure mit demselben durch Aufsaugen gefüllt, nach vollendeter Einwirkung in das Verbrennungsrohr eingeschoben worden wäre.

Viel überzeugungskräftigere Resultate waren von quantitativ synthetischen Versuchen zu erwarten, wenn sich der Nachweis führen liefs, dafs jeder Bromzusatz über die theoretische Menge hinaus ungebunden und bei sehr vorsichtigem Operiren die Bromwasserstoffentwickelung eine geringe bleibt. Es sind mir dieselben in folgender Weise gelungen.

Ein Glasröhrchen von der Form, wie sie Figur 6 auf Tafel II zeigt, wurde durch Aufhängen genau gewogen und durch den offenen, noch schief nach oben gerichteten Schenkel vermittelst eines zur Capillare ausgezogenen kleinen Trichters bis etwa zum fünften Theile des Rauminhaltes des weiteren Theiles mit möglichst reiner Brenztraubensäure gefüllt, deren Menge durch neue Wägung bestimmt wurde. In einem gut verschliefsbaren Stöpselfläschchen wurde darauf so viel Brom abgewogen, dafs die ausgiefsbare Menge desselben etwas gröfser, als zur Bildung des Bromadditionsproducts nöthig, war, und dasselbe wieder durch einen entsprechenden Capillartrichter eingefüllt. Der schräg nach oben gerichtete Schenkel wurde darauf ähnlich wie der andere horizontal gebogen und gegen das offene Ende hin abgeschmolzen. Durch neue Wägung mit dem abgezogenen Schenkelstückchen wurde die Menge des zugesetzten Broms ermittelt, und hierauf das Ganze in Eiswasser untergetaucht, bis der Inhalt völlig krystallinisch erstarrt war. Während aller dieser Operationen wurde der Apparat sorgfältig horizontal gehalten, so dafs nie Flüssigkeit in die engeren Röhren des Apparats eintrat, welche sich sonst unfehlbar verstopft

hätten. Der weitere Theil war dann noch nicht einmal zur Hälfte seines Volums vom Gemisch erfüllt.

Nach erfolgter Einwirkung zeigte sich an der braunen Farbe der Bodenparthien der festen Masse in der That die Gegenwart von etwas freiem Brom.

Ohne die capillaren Spitzen der beiden Schenkel zu öffnen wurde darauf der horizontal aufgehängte Apparat durch Caoutchoucröhrchen auf der einen Seite (*a* in Fig. 7 auf Taf. II) mit einem System von Trockenapparaten, auf der anderen (*b*) mit einer Reihe von fünf Kölbchen verbunden, auf welche endlich ein Aspirator folgte. Dabei wurden die capillaren Enden des Röhrchens, in welchem die Verbindung enthalten war, bis in die Glasröhren der Trockenapparate und des ersten Kölbchens eingeschoben. Letzteres enthielt etwas Quecksilber, bis auf dessen Oberfläche das Zuleitungsrohr hinabtauchte. In das zweite Kölbchen war durch Quecksilberdämpfe schwach amalgamirtes Blattgold eingeführt, Nr. 3, 4 und 5 enthielten gemessene Mengen von halogenfreier Natronlauge. Nachdem die Verbindungen luftdicht hergestellt waren, wurde durch Ansaugen des Aspirators der Druck innerhalb der Kölbchen etwas vermindert und die ihnen zugekehrte Capillarspitze durch Andrücken an die innere Wandung des Zuleitungsrohrs zum ersten Kölbchen abgebrochen. Sofort traten durch die Natronlauge der letzten drei Kölbchen Luftblasen hindurch. Als durch weitere Wirkung des Aspirators auch in dem Darstellungsapparate der Druck etwas vermindert war, wurde das Capillarende des anderen, mit den Trockenapparaten in Verbindung stehenden Schenkels (*a*) in derselben Weise geöffnet und hierauf etwa 48 Stunden lang ein Anfangs schnellerer, später sehr verlangsamter Strom trockener Luft durch die ganze Reihe hindurchgesogen. Schon nach wenigen Stunden war von freiem Brom bei dem krystallinischen Körper nichts mehr zu sehen,

dasselbe war fast vollständig von dem Quecksilber des ersten Kölbchens absorbirt worden, so dafs gelbe Dämpfe in seiner Atmosphäre nie bemerkt wurden. Es wurde nach der angegebenen Zeit der Apparat aus einander genommen, das Röhrchen mit der Krystallmasse beidseitig mit in die Caoutchoucröhren eingesetzten Glasstäben geschlossen und gewogen, und ferner die Kölbchen Nr. 1 und 2 von den drei letzten getrennt. Der Inhalt der ersteren wurde mit reiner Natronlauge ausgekocht und gewaschen, und nach der Filtration aus der mit Salpetersäure angesäuerten Gesammtflüssigkeit das Brom als AgBr niedergeschlagen. Auf diese Weise wurde die Menge unverbunden gebliebenen Broms gefunden. Die Natronlauge der letzten Kölbchen dagegen ergab auf gleichem Wege die Quantität entstandenen Bromwasserstoffs, wobei erwähnt sein mag, dafs im Inhalte des Kölbchens Nr. 5 nie auch nur eine Spur Halogen nachgewiesen werden konnte.

Erster Versuch.

Gewicht der	angewendeten	Brenztraubensäure	1,7207	Grm.
„ des	„	Broms	3,2664	„

Aus der Proportion 88 : 160 = 1,7207 : x ergiebt sich als theoretische Brommenge 3,1285 Grm., so dafs ein Ueberschufs von 0,1379 Grm. Brom zugefügt war.

Nach Auskochung des Quecksilbers und Amalgams mit Natronlauge wurden aus dieser 0,2952 Grm. AgBr = 0,1256 Grm. Brom abgeschieden; die vorgelegte Natronlauge gab 0,8481 Grm. AgBr = 0,3654 Grm. gebildete Bromwasserstoffsäure (0,3609 Grm. Brom).

Ich führe diesen Versuch bei der grofsen Menge von entstandener Bromwasserstoffsäure, deren Bromgehalt etwas mehr als 11,5 pC. von der zur Umwandlung der Brenztraubensäure in das Additionsproduct berechneten beträgt,

absichtlich an, weil er im Vergleich zum Folgenden den Einflufs der unvollkommenen Entwässerung der Brenztraubensäure schlagend zeigt. Die angewendete Säure hatte in einem Bechergläschen nur einen Tag lang neben Schwefelsäure und Natronkalk im Vacuum gestanden, so dafs die Volumverminderung nur erst eine sehr geringe war, die kaum geschätzt werden konnte.

Zweiter Versuch.

Derselbe wurde mit um ein Fünftheil unter der Luftpumpe verdampfter Säure vorgenommen.

Gewicht der angewendeten Brenztraubensäure	1,2187 Grm.	
„ des „ Broms	2,2466	„
Theoretisch anzuwendende Brommenge	2,2158	„
Bromüberschufs	0,0308 Grm.	

Durch Zersetzung des Bromquecksilbers in den beiden ersten Kölbchen wurden erhalten :

AgBr = 0,0766 Grm., d. h. an Brom 0,0326 Grm. anstatt 0,0308 Grm.

In den drei letzten Kölbchen waren 60 CM. einer Natronlauge enthalten, von welcher 20 CM. 19,28 CM. Normalsalpetersäure zur Neutralisation verlangten. Die Flüssigkeiten wurden mit einander und dem Waschwasser vereinigt, mit Lackmus ganz schwach blau gefärbt und mit Normalsalpetersäure austitrirt. Anstatt 57,84 CM. wurden dazu 56,44 CM. gebraucht, so dafs also eine 1,40 CM. entsprechende Menge von Bromwasserstoff entstanden zu sein schien, d. h. 0,1134 Grm. — Aus der mit Salpetersäure schwach angesäuerten Flüssigkeit wurden darauf 0,2402 Grm. Bromsilber = 0,1035 Grm. HBr (0,1022 Br) abgeschieden. Es wurden also auf diesem Wege 0,0099 Grm. HBr weniger als auf dem ersten gefunden. Diese Abweichung ist theils wohl auf die geringere Genauigkeit der Titrirung, theils vielleicht auf eine geringe Verflüchtigung von anderen sauren Producten, vielleicht

der Krystallmasse selbst, in dem lange andauernden Luftstrome zu schieben. Nach dem Resultate der Wägungsanalyse waren demnach nur 4,61 pC. der theoretisch genügenden Brommenge in Bromwasserstoff verwandelt, also 9,22 pC. zur Substitution verwendet worden.

Die in dem Röhrchen zurückgebliebene Krystallmasse sollte nach diesen Versuchen wiegen :

Angewendete Menge des Gemisches		=	3,4653 Grm.
Davon ab für freies Brom	0,0326 Grm.	}	0,1361 Grm.
Für Bromwasserstoff	0,1035 Grm.	}	
		Bleiben	3,3292 Grm.

Die Caoutchoucverschlüsse des kleinen Apparats wurden abgenommen, die Krystallmasse durch Eintauchen in ein Rohr mit so viel Wasser, dafs keine Bromwasserstoffnebel entstanden, gelöst und das Röhrchen mit Wasser völlig ausgewaschen und getrocknet. Nach dem Erkalten wurden die Caoutchoucverschlüsse wieder aufgesetzt und durch Rückwägung das Gewicht des krystallinischen Products bestimmt. Es wurde so direct zu 3,3225 Grm. gefunden, d. h. 0,0067 Grm. weniger als berechnet, was im Allgemeinen zu der Abweichung zwischen der durch Titrirungs- und Wägungsanalyse gefundenen Säuremenge in den mit Natronlauge gefüllten Kölbchen stimmen würde.

Die Lösung der 3,3225 Grm. Krystallmasse wurde hiernach auf 100 CM. verdünnt, von dieser Flüssigkeit zwei Portionen von 20 und 10 CM. genau abgemessen, jede derselben nach weiterem Verdünnen zwei Tage lang mit überschüssigem Natriumamalgam geschüttelt und aus den von demselben abgegossenen, mit ihren Waschwassern vereinigten alkalisch reagirenden Lösungen wie gewöhnlich das Brom als AgBr zur Bestimmung gebracht.

I.	20 CM. gaben	0,9868 Grm. AgBr	=	0,419915 Grm. Brom.
II.	10 „ „	0,4965 „ „	=	0,211277 „ „

Aus I berechnet sich für das Ganze	2,099575	Grm. Br	=	63,21 pC.
Aus II dagegen	2,112770	„ „	=	63,59 pC.
Im Mittel also	2,106223	„ „	=	63,40 pC.

Die gefundene Totalmenge des Broms (2,106223 Grm.) stimmt ziemlich genau mit derjenigen, welche nach den übrigen Ermittelungen vorhanden sein sollte :

Angewandtes Brom		2,2466 Grm.
Gefundenes freies Brom	0,0326 Grm.	0,1348 Grm.
Gefundenes Brom in HBr	0,1022 Grm.	
Müfsten zurückgeblieben sein		2,1118 Grm. Brom.

Ich halte es danach für festgestellt, dafs in der That die Brenztraubensäure zwei Atome Brom direct bindet, so dafs die im Röhrchen zurückbleibende krystallinische Masse wesentlich aus dem Additionsproducte $C_3H_4Br_2O_3$ besteht, mit einer geringen Menge von Substitutionsproducten verunreinigt. In Folge letzteren Umstandes wurde die Brommenge zu nur 63,40 pC. im Mittel, gegenüber der berechneten Zahl 64,52 pC. gefunden. Ein Substitutionsproduct von der Formel $C_3H_3BrO_3$ dagegen würde 47,90 pC. Brom enthalten.

Bei der Abscheidung des Broms durch Natriumamalgam entsteht gewöhnliche Milchsäure. Ich habe diese Umwandlung mit gröfseren Quantitäten ausgeführt. Die alkalische, vom Quecksilber abgegossene Flüssigkeit wurde zunächst mit Kohlensäure gesättigt, im Wasserbade zur Trockne verdunstet und mit absolutem Alkohol ausgezogen. Nach völliger Entfernung des letzteren wurde der gröfstentheils amorphe Rückstand in wenig Wasser aufgenommen, mit mäfsig verdünnter Schwefelsäure stark angesäuert und die Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt. Derselbe hinterliefs Milchsäure, welche durch Kochen mit Zinkcarbonat und Wasser das schwer lösliche gewöhnliche Zinklactat lieferte.

0,2121 Grm. verloren bei 110° 0,0391 Grm. H_2O oder 18,43 pC. Die restirenden 0,1730 Grm. trockenen Salzes hinterliefsen

nach dem Verbrennen 0,0575 Zinkoxyd, entsprechend 0,046142 Zink oder 26,67 pC. Das Salz der Gährungsmilchsäure erfordert aber 18,18 pC. Krystallwasser und nach dem Trocknen 26,75 pC. Zink.

Es ist danach jedenfalls gerechtfertigt, das Bromadditionsproduct der Brenztraubensäure als Dibrommilchsäure anzusehen und ihm die Formel $\begin{cases} CH_2Br \\ CBr.OH \\ CO.OH \end{cases}$ als die wahrcheinlichste beizulegen. Danach wäre allerdings der Vorgang der Bromadditon dem der Wasserstoffaufnahme

$$\begin{cases} CH_3 \\ CO \\ CO.OH \end{cases} + 2H = \begin{cases} CH_3 \\ CH.OH \\ CO.OH \end{cases}$$

nicht analog, sondern erschiene gleichzeitig als Substitutions- und Additionsvorgang :

$$\begin{cases} CH_3 \\ CO \\ CO.OH \end{cases} + Br_2 = \begin{cases} CH_2Br \\ CO \\ CO.OH \end{cases} + HBr = \begin{cases} CH_2Br \\ CBr.OH \\ CO.OH \end{cases}$$

Ich habe weiter oben schon erwähnt, dafs die trockene Masse der Dibrommilchsäure, welche sich in trockener Luft *nicht* verändert, in feuchter Atmosphäre sofort Wasser anzieht und starke Nebel ausstöfst. Es documentirt sich darin der Eintritt einer vollständigen Zersetzung, welche sich sehr deutlich auch bei acidimetrischer Prüfung zeigt.

20 CC. der oben erwähnten Lösung von 3,3225 Grm. in 100 CC., in denen sich somit 0,6645 Grm. der Säure befinden, wurden mit Lackmuslösung geröthet und schnell mit Normalnatron bis zur Neutralität austitrirt. Es wurden dazu 5,56 CC. des letzteren verbraucht, welche 0,12765 Grm. Natrium enthalten. Nach der Proportion 0,12765 : 0,6645 = 23 : x würde sich das Aequivalent der Säure zu 119,7, d. h. fast halb so grofs als das der Formel $C_3H_4Br_2O_3$ entsprechende Moleculargewicht (148) ergeben.

Dieses Verhalten läfst sich durch die Annahme erklären, die Dibrommilchsäure sei ebenso wie die Dijodparaoxybenzoësäure *) eine ächte zweibasische Säure, wenn nicht die

*) Diese Annalen CXLVI, 295.

starke Entwickelung von Bromwasserstoff beim Anfeuchten des Additionsproductes dem entgegenstände. Es wird danach viel wahrscheinlicher, dafs das Dibrommilchsäuremolecul sich in zwei Säuremolecule, etwa

$$C_8H_3BrO_3 + HBr$$

zerlegt. Aus der verdünnten wässerigen Lösung läfst sich durch Silbernitrat übrigens direct Bromsilber, und zwar etwas mehr als der Hälfte des ganzen Bromgehaltes entspricht, niederschlagen.

Die durch Spaltung aus der Dibrommilchsäure entstandene bromhaltige Säure, möglicherweise die oben angeführte Monobrombrenzweinsäure, ist jedenfalls auch in hohem Grade unbeständig, was sich in der Nachsäuerung der bei der acidimetrischen Probe schwach alkalisch gemachten Flüssigkeit deutlich zeigt. Schon bei gewöhnlicher Temperatur färbt sich die zugesetzte Lackmuslösung in kurzer Zeit röthlich, und zwar in etwa zehn Minuten deutlich weinroth, in einer halben Stunde intensiv zwiebelroth. In ähnlicher Weise setzen sich die Salze auch anderer halogenirter Säuren, z. B. der Chloressigsäure, um, indessen doch nicht mit dieser Leichtigkeit.

Zur Darstellung des Zersetzungsproductes liefs ich etwa 15 Grm. der Dibrommilchsäure an feuchter Luft völlig zerfliefsen und brachte sie darauf neben Schwefelsäure und Natronkalk in das Vacuum. Nach einigen Tagen hatte sich die Flüssigkeit in eine krystallinische Masse verwandelt, während im Natronkalk sehr grofsen Menge von Brommetall gebildet waren. Das Product wurde so lange in gleicher Weise unter der Luftpumpe gehalten, bis es nicht mehr an Gewicht abnahm, und hierauf in folgender Weise untersucht :

In einem verschlossenen Glasröhrchen wurden 1,0984 Grm. abgewogen, in Wasser gelöst und durch Natriumamalgam vollständig zersetzt. Aus der Lösung wurde wie früher Bromsilber gefällt und gewogen. Seine Menge betrug 1,2357 Grm. = 0,525819 Grm. Brom.

Eine andere Menge von 1,3678 Grm. wurde in Wasser gelöst, schnell mit Normalnatron austitrirt und dazu 8,04 CC. gebraucht = 0,18492 Grm. Natrium; 0,18492 : 1,3678 = 23 : x ergiebt das Aequivalentgewicht der Säure zu 170.

Endlich wurden 1,2426 Grm. in gleicher Weise behandelt und 7,35 CC. Normalnatron gebraucht = 0,16905 Grm. Natrium, wonach sich das Aequivalentgewicht auf 169 stellen würde.

Diese Zahlen stimmen mit den für eine Monobrombrenzweinsäure berechneten auffallend gut überein :

		berechnet	gefunden		
$C_8H_3BrO_8$	Molecul	167	—	170	169
	Brom	47,90	47,87	—	—

Auch bei den letzten Titrirungen wurde eine schnelle und starke Nachsäuerung regelmäfsig wahrgenommen, so dafs die Darstellung von Salzen absolut aussichtslos ist.

Eine Verbrennungsanalyse habe ich mit dieser Substanz, ihrer starken Färbung wegen, ebenfalls nicht unternommen, sondern suchte sie durch Umkrystallisiren zunächst zu reinigen. Dabei fanden augenscheinlich weitere Zersetzungen statt, so dafs mir das Material unter den Händen fast verschwand.

Herr V. Stadnicki übernahm damals die Fortsetzung dieser Studien, ohne sie indessen wegen Weggangs von Zürich beenden zu können, so dafs ich als das Resultat seiner Bemühungen nur folgende Thatsachen anführen kann.

Gröfsere Mengen fester Dibrommilchsäure wurden im gleichen Gewichte Wasser gelöst und die Flüssigkeit, wie oben beschrieben, im Vacuum bis zu reichlicher Krystallisation verdunstet. Die Mutterlauge wurde durch Abtropfen möglichst entfernt und aus ihr durch weiteres Eindampfen eine neue Krystallisation gewonnen. Die feste Masse wurde zwischen Fliefspapier gut abgeprefst und von den noch braunen Mutterlaugen durch Ueberstülpen eines wiederholt innen wenig angefeuchteten Becherglases möglichst gereinigt, indem die Flüssigkeitsreste, durch das aus der feuchten

Atmosphäre aufgenommene Wasser verdünnt, von der Papierunterlage aufgesogen wurden.

Als die Krystalle nur noch ganz schwach gelblich gefärbt waren, wurden sie in möglichst wenig lauem Wasser gelöst und im Vacuum wieder zur Krystallisation gebracht, von den Mutterlaugen durch Abpressen getrennt und im Vacuum bis zu constantem Gewichte getrocknet.

I. 0,4040 Grm. gaben, in wässeriger Lösung mit Natriumamalgam zersetzt, 0,4704 Bromsilber oder 0,20017 Brom = 49,55 pC.

II. 0,3786 Grm., nach Carius im zugeschmolzenen Glasrohre mit Salpetersäure und Silbernitrat völlig oxydirt, lieferten 0,4447 Bromsilber = 0,189234 Brom oder 49,98 pC.

Diese Zahlenergebnisse stimmen ziemlich gut mit der Formel einer Dibromdimilchsäure $C_6H_8Br_2O_5$, welche gerade 50 pC. Brom verlangt, die aber vorläufig nicht weiter constatirt wurde.

Die Umsetzung könnte dabei nach der Gleichung

$$3\,C_3H_4Br_2O_3 = C_6H_8Br_2O_5 + 4\,HBr + CO_2 + 2\,CO,$$

oder unter Antheilnahme des Wassers auch in folgender Weise verlaufen :

$$3\,C_3H_4Br_2O_3 + H_2O = C_6H_8Br_2O_5 + 4\,HBr + C_2H_2O_4 + CO.$$

Endlich könnte eine Dibromdimilchsäure auch aus der vorläufig gebildeten Monobrombrenztraubensäure nach einer der Gleichungen

$$3\,C_3H_3BrO_3 = C_6H_8Br_2O_5 + HBr + CO_2 + 2\,CO.$$

oder

$$3\,C_3H_3BrO_3 + H_2O = C_6H_8Br_2O_5 + HBr + C_2H_2O_4 + CO$$

entstehen.

Ich sehe mit Spannung den Resultaten entgegen, welche die Bemühungen meines hochgeschätzten Freundes, Herrn Ph. de Clermont, in der weiteren Verfolgung dieser interessanten Umsetzungen ergeben werden. Möglicher Weise kann nach ihnen die Dibrommilchsäure zu einem wichtigen

Zwischengliede in der Umwandlung der Brenztraubensäure in andere Säuren von gleichem Kohlenstoffgehalte werden und in dieser neuerdings von Wichelhaus mit vielem Erfolg bearbeiteten Gruppe noch manchen wichtigen Aufschlufs liefern.

VIII. Ueber die Umwandlung von Chlorbenzoësäure in Oxybenzoësäure;

von *J. Dembey.*

Die Oxybenzoësäure ist bisher nur aus der Nitrobenzoësäure durch Vermittelung der Amidobenzoësäure und möglicherweise auch aus dem Nitrobenzil *) dargestellt worden. Gerland **), Fischer ***), Graebe und Schultzen †) benutzten dazu die völlige Zersetzbarkeit der Amidobenzoësäure durch salpetrige Säure, während Griefs ††) zunächst Salpetersäure-Diazobenzoësäure darstellte und erst diese durch Kochen mit Wasser in Oxybenzoësäure überführte.

Nach den zahlreichen neueren Untersuchungen über den dreifachen Parallelismus der Substitutionsproducte der Benzoësäure liegt die Vermuthung nahe, dafs wie aus den drei Amidobenzoësäuren je eine der drei Oxybenzoësäuren entsteht, so auch jede der drei gechlorten Benzoësäuren durch schmelzendes Alkali in je eine der Oxybenzoësäuren überführbar sein sollte.

---

*) Zinin, diese Annalen III. Supplementbd. S. 161.

**) Diese Annalen XCI, 185.

***) Daselbst CXXVII, 137.

†) Daselbst CXLII, 350.

††) Zeitschrift f. Chemie 1862, 94.

Ueber diese Art der Umsetzung liegen einige ältere Notizen vor. Kolbe und Lautemann *) geben an, aus Chlorsalylsäure eben so wie aus Chlorbenzoësäure durch schmelzendes Kaliumhydrat Salicylsäure erhalten zu haben, und fast gleichzeitig stellte Kekulé **) aus der Chlorsalylsäure durch dasselbe Mittel Salicylsäure dar.

Kolbe und Lautemann haben nach ihrer Angabe die Entstehung der Salicylsäure aus beiden gechlorten Benzoësäuren nur durch die Eisenreaction nachgewiesen. Es könnte dadurch möglicherweise in Bezug auf das Umsetzungsproduct der Chlorbenzoësäure ein wesentlicher Irrthum veranlafst worden sein, da aus allen Oxybenzoësäuren bei der Einwirkung schmelzenden Alkali's Phenol gebildet wird, dessen Eisenreaction bekanntlich eine ganz ähnliche ist.

Auf Wunsch von Herrn Professor Wislicenus unternahm ich deshalb eine Wiederholung des Versuches von Kolbe und Lautemann.

Die *Chlorbenzoësäure* wurde durch Einwirkung siedenden Antimonpentachlorürs auf geschmolzene und pulverisirte Benzoësäure dargestellt und durch Umkrystallisiren des Calciumsalzes bis zum constanten Schmelzpunkte von 153^0 der wieder abgeschiedenen Säure gereinigt. Ein Molecul derselben wurde hierauf mit etwa 3 bis 4 Moleculen pulverförmigen wasserhaltigen Aetzkali's im Silbertiegel gemischt und geschmolzen, bis die anfänglich schmutzigbraune Masse unter Verminderung des stärksten Aufschäumens eine heller gelbliche Farbe annahm. Die erkaltete Schmelze wurde in wenig Wasser gelöst, durch Salzsäure zersetzt und die abgeschiedene Säure mit Aether ausgeschüttelt, welcher sie beim

---

*) Diese Annalen CXV, 186.

**) Daselbst CXVII, 159.

Abdestilliren als körnig krystallinische Masse von gelber Farbe zurückliefs.

Die wässerige Lösung färbte Eisenchlorid allerdings stark violett, den Krystallen fehlte aber so durchaus der Habitus derer der Salicylsäure, dagegen entsprach ihr Aussehen so vollkommen dem unreiner Oxybenzoësäure, dafs an der Identität mit letzterer um so weniger gezweifelt werden konnte, als Krystallmasse und Lösung deutlich nach Phenol rochen.

Mehrmaliges Umkrystallisiren des Calciumsalzes aus Wasser unter Anwendung von Thierkohle liefs die wieder abgeschiedene Säure völlig rein erhalten. Sie bildete kugelig krystallinische Aggregate oder kleine Prismen und zeigte mit Eisenoxydsalzen keinerlei Färbung. Ihr Schmelzpunkt lag zwischen 190 und 195°.

Bei der Verbrennung ergaben

I. 0,1743 Grm. 0,0715 Wasser und 0,3913 Kohlensäure.

II. 0,2394 Grm. 0,0979 Wasser und 0,5363 Kohlensäure.

III. 0,1948 Grm. 0,0779 Wasser und 0,4357 Kohlensäure.

Diese Zahlen führen zur Oxybenzoësäureformel $C_7H_6O_3$:

	berechnet		gefunden		
			I.	II.	III.
C_7	84	60,87	61,23	61,10	61,00
H_6	6	4,35	4,56	4,54	4,44
O_3	48	34,78	—	—	—
	138	100,00.			

Mit dem in Wasser ziemlich leicht löslichen Calciumsalz wurden Bestimmungen des Krystallwasser- und Aschengehaltes angestellt.

I. 0,4292 Grm. verloren beim Trocknen bei 110° 0,0630 Wasser. Der trockene Rückstand (0,3662) lieferte nach dem Verbrennen und der Umwandlung des Carbonates mit Schwefelsäure 0,1617 Calciumsulfat.

II. 0,2725 Grm., ebenso behandelt, verloren 0,0413 Wasser und gaben 0,1011 Calciumsulfat.

	gefunden I.	gefunden II.
Die Formel $C_{14}H_{10}CaO_6$ verlangt Calcium 12,74 pC.,	12,99	12,86
Die Formel $C_{14}H_{10}CaO_6 + 3H_2O$ verlangt Wasser 14,67 pC.,	14,68	15,16.

Für die Oxybenzoësäure im Ferneren sehr characteristisch ist ihr Aethyläther, der nach Graebe und Schultzen fest und krystallinisch ist und bei 72 bis 74° schmilzt, während Aethylsalicylat flüssig ist und der Schmelzpunkt des Aethylparaoxybenzoates bei 112°,5 liegt *).

Ich wandte daher einen Theil der aus Chlorbenzoësäure erhaltenen Oxybenzoësäure zur Darstellung ihres Aethyläthers nach dem von Graebe und Schultzen **) eingeschlagenen Verfahren an, und erhielt denselben mit allen dort angegebenen Eigenschaften: in blätterigen, aus kochendem Wasser unverändert sich abscheidenden Krystallen, welche bei 72 bis 73° schmolzen.

Die aus Benzoësäure dargestellte Chlorbenzoësäure von 153° Schmelzpunkt geht also durch die Einwirkung schmelzenden Alkali's wirklich in Oxybenzoësäure über.

IX. Ueber den Diäthyläther einer Dimilchsäure;

von Baron *N. von der Brüggen*, Dr. med. aus Moskau.

Von Wislicenus ***) ist die wasserfreie Milchsäure als ein ätherartiges Derivat zweier Milchsäuremolecule angesehen worden, von denen das eine sich als Säure, das andere dagegen als Alkohol verhält:

*) Graebe, diese Annalen CXXXIX, 134.

**) a. a. O.

***) Diese Annalen CXXVIII, 60 und CXXXIII, 258.

$$\begin{array}{l}\left.\begin{array}{r}H\\C_2H_4\end{array}\right\}O\\\left.\begin{array}{r}CO\\H\end{array}\right\}O\end{array} + \begin{array}{l}\left.\begin{array}{r}H\\C_2H_4\end{array}\right\}O\\\left.\begin{array}{r}CO\\H\end{array}\right\}O\end{array} = \begin{array}{l}\left.\begin{array}{r}H\\C_2H_4\end{array}\right\}O\\\left.\begin{array}{r}CO\\C_2H_4\end{array}\right\}O\\\left.\begin{array}{r}CO\\H\end{array}\right\}O\end{array} + H_2O$$

oder

$$\left\{\begin{array}{l}CH_3\\CH(OH)\\CO(OH)\end{array}\right. + \left\{\begin{array}{l}CH_3\\CH(OH)\\CO.(OH)\end{array}\right. = \left\{\begin{array}{l}CH_3\\CH.OH\\CO.-O-\left\{\begin{array}{l}CH_3\\CH\\CO.OH\end{array}\right.\end{array}\right. + H_2O$$

Es würde daraus folgen, dafs aufser ihr noch zwei isomere Anhydride der Milchsäure existiren müfsten, von denen das eine als wirkliches Säureanhydrid durch die Formel

$$\left\{\begin{array}{l}CH_3\\CH.OH\\CO-O-\end{array}\right.\left\{\begin{array}{l}CH_3\\CH.OH\\CO\end{array}\right.$$

das andere dagegen als ein Analogon der Diäthyloxyde, z. B. des Diäthyläthers, durch

$$\left\{\begin{array}{l}CH_3\\CH.-O-\\CO.OH\end{array}\right.\left\{\begin{array}{l}CH_3\\CH\\CO.OH\end{array}\right.$$

auszudrücken wäre. Letzterer Körper würde danach die eigentliche zweibasische Dilactylsäure, der Diglycolsäure von Wurtz und Heintz entsprechend, darstellen, wogegen die wasserfreie Milchsäure diesen ihr von Wurtz und Friedel*) beigelegten Namen nicht verdiente, da sie sich nur wie eine einbasische Säure und nebenbei allerdings noch wie ein einsäuriger Pseudoalkohol verhalten könnte. Der Synthese nach wird der Dilactyläther der beiden genannten Forscher nichts anderes als der Aether der einbasischen wasserfreien Milchsäure sein:

$$\left\{\begin{array}{l}CH_3\\CH.OH\\CO.OK\end{array}\right. + \left\{\begin{array}{l}CH_3\\CHCl\\CO.OC_2H_5\end{array}\right. = \begin{array}{l}CH_3\\CH.OH\\CO.O-\left\{\begin{array}{l}CH_3\\CH\\CO.OC_2H_5\end{array}\right.\end{array} + KCl,$$

keineswegs aber das ächte Monäthyldilactat. Wurtz und Friedel bemerken bei dieser Gelegenheit, dafs bei der

---

*) Compt. rend. LII, 1070; diese Annalen CXIX, 374.

Einwirkung des Chlorpropionäthers auf Kaliumäthylolactat der Diäthyläther der Dilactylsäure sich bilden werde; das zu erwartende Präparat sollte indefs mit der Formel

$$\left\{\begin{array}{l} CH_3 \\ CH.OC_2H_5 \\ CO.O - \end{array}\right. \left\{\begin{array}{l} CH_3 \\ CH \\ CO.OC_2H_5 \end{array}\right.$$

sich von dem neutralen Aether der eigentlichen Dilactylsäure

$$\left\{\begin{array}{l} CH_3 \\ CH - O - \\ CO.O.C_2H_5 \end{array}\right. \left\{\begin{array}{l} CH_3 \\ CH \\ CO.O.C_2H_5 \end{array}\right.$$

wesentlich unterscheiden. Während aus ersterem durch kochende Kalilauge Kaliumäthylolactat, Kaliumlactat und ein Molecul Aethylalkohol als Hauptzersetzung zu erwarten sind, müfste der zweite Körper bei gleicher Behandlungsweise das Kaliumsalz der zweibasischen Dilactylsäure neben zwei Moleculen Alkohol liefern.

Auf diese Betrachtungsweise gestützt, veranlafste mich Herr Professor **Wislicenus**, die hier stattfindenden Verhältnisse einer prüfenden Untersuchung zu unterziehen, und zwar zunächst womöglich den Aethyläther einer ächten Dilactylsäure nach der Gleichung

$$\left\{\begin{array}{l} CH_3 \\ CO.ONa \\ CO.OC_2H_5 \end{array}\right. + \left\{\begin{array}{l} CH_3 \\ CH.Cl \\ CO.OC_2H_5 \end{array}\right. = \left\{\begin{array}{l} CH_3 \\ CO - O - \\ CO.OC_2H_5 \end{array}\right. \left\{\begin{array}{l} CH_3 \\ CH \\ CO.OC_2H_5 \end{array}\right. + NaCl$$

darzustellen.

Die Ausgangsmaterialien wurden nach den von **Wurtz** angegebenen Methoden bereitet und eine Abweichung nur in dem Verfahren der Gewinnung des Milchsäureäthers vorgenommen. Beim Erhitzen von syrupförmiger Milchsäure mit absolutem Alkohol in zugeschmolzenen Glasröhren wandeln sich nicht ganz 50 pC. der angewendeten Milchsäure in den Aether um, wenn man nicht unverhältnifsmäfsig grofse Quantitäten von Alkohol anwendet, welche natürlich ihrerseits bei gegebenem Volum der Gefäfse die Menge der Milchsäure und somit auch wieder die Ausbeute herabdrücken.

Die Umwandlung von Säure und Alkohol in den Aether wird nur bis zu einer gewissen Maximalgrenze vor sich gehen können, wo das gleichzeitig in entsprechender Menge entstandene Wasser der Einwirkung entgegentritt.

Um diese Wassermenge einzuschränken, wurde die zu ätherificirende Milchsäure zunächst durch Erhitzen auf 140 bis 150° vollständig in die sogenannte wasserfreie Milchsäure umgewandelt, diese dann in dem doppelten bis dreifachen Volumen Weingeist gelöst und nun erst in zugeschmolzenen Glasröhren auf 150 bis 160° erhitzt. Die Ausbeute fällt hier bedeutend besser aus, denn zunächst kann die Hälfte der angewandten Milchsäure ohne Wasserbildung nach der Gleichung

$$\begin{cases} CH_3 \\ CH.OH \\ CO.O- \end{cases} \begin{cases} CH_3 \\ CH \\ CO.OH \end{cases} + C_2H_5.OH = \begin{matrix} CH_3 \\ CH.OH \\ CO.O.C_2H_5 \end{matrix} + \begin{matrix} CH_3 \\ CH.OH \\ CO.OH \end{matrix}$$

ätherificirt, das gleichzeitig gebildete Milchsäuremolecul aber noch weiterhin wie nach dem alten Verfahren durch einen Alkoholüberschufs umgesetzt werden. In der That liefert die erhitzte Flüssigkeit bei der Destillation nur sehr wenig bei 160° noch nicht übergehenden Rückstand.

Durch öfters wiederholte Fractionirung, zuletzt über kleine Mengen Natrium, wurde der Milchsäureäther möglichst gereinigt und durch die Einwirkung von Natrium in einem einseitig zugeschmolzenen Glasrohr in Natriummilchsäureäther verwandelt, zuletzt unter Anwendung von Wasserbadhitze.

Sobald das Natrium als solches verschwunden war, wurden die Röhren oben verengert, eine dem angewendeten Metall entsprechende Menge reinen Chlorpropionäthers zugefügt, zugeschmolzen und vierundzwanzig Stunden lang auf 110 bis 120° erhitzt. Es hat sich dann in einer lichtbraunen dicken Flüssigkeit viel Chlornatrium abgeschieden, und zwar

ohne jede Gasentwickelung, da sich die capillare Spitze der Röhren beim Anschmelzen nicht öffnet.

Der Inhalt wurde mit Wasser behandelt, in welchem sich unter Abscheidung des ölförmigen Products das Chlornatrium löste. Durch öfteres Schütteln mit Wasser wurde ersteres möglichst gereinigt und unter der Luftpumpe neben Schwefelsäure wieder getrocknet. Es enthielt noch ein wenig unveränderten Chlorpropionsäureäther. Um reine Körper zu erhalten, suchte ich es zunächst der fractionirten Destillation zu unterwerfen, machte indessen die unangenehme Erfahrung, dafs das Hauptproduct sich gröfstentheils bei etwa 200° zersetzte, wobei in der Retorte viel Kohle zurückblieb.

Bei einer dadurch nöthig werdenden Wiederholung der Darstellung des Untersuchungsmaterials wurde dasselbe zur Entfernung des Chlorpropionäthers im evacuirten Destillationsapparat so lange auf 110° erhitzt, bis im Rückstande kein Chlor mehr nachgewiesen werden konnte. Er stellt dann eine wenig bewegliche ölförmige Flüssigkeit von bräunlicher Färbung dar, welche, wenn auch noch nicht ganz rein, doch schon die erwartete Zusammensetzung des Diäthyldilactats zeigt.

I. 0,1791 Grm. gaben bei der Verbrennung 0,1305 Wasser und 0,3593 Kohlensäure.

II. 0,1779 Grm. ebenso 0,1266 Wasser und 0,3575 Kohlensäure.

Im luftleeren Raume geht der Aether bei etwa 190° unverändert als fast farbloses Oel von schwachem ätherartigem Geruch über, dessen Elementaranalyse von den vorigen nicht abweichende Resultate gab.

III. 0,1680 Grm. lieferten 0,1221 Wasser und 0,3381 Kohlensäure.

	Berechnet		Gefunden		
			I.	II.	III.
C_{10}	120	55,05	54,74	54,81	54,88
H_{18}	18	8,25	8,10	7,91	8,06
O_6	80	36,70	—	—	—
	218	100,00.			

Zur Controle der nach dem synthetischen Verfahren zu erwartenden Structurformel des Aethers wurden die Zersetzungen durch Alkali und Ammoniak studirt. Der ächte Dimilchsäureäther sollte sich dabei in das Alkalisalz der Dimilchsäure

$$\left\{\begin{array}{l}CH_3\\CH-O-\\CO.OC_2H_5\end{array}\right.\left\{\begin{array}{l}CH_3\\CH\\CO.OC_2H_5\end{array}\right. + 2\,NaOH = \begin{array}{l}CH_3\\CH-O-\\CO.ONa\end{array}\begin{array}{l}CH_3\\CH\\CO.ONa\end{array} + 2\,C_2H_5.OH$$

und in ein Dilactyldiamid umsetzen:

$$\left\{\begin{array}{l}CH_3\\CH-O-\\CO.OC_2H_5\end{array}\right.\left\{\begin{array}{l}CH_3\\CH\\CO.OC_2H_5\end{array}\right. + 2\,NH_3 = \begin{array}{l}CH_3\\CH-O-\\CO.NH_2\end{array}\begin{array}{l}CH_3\\CH\\CO.NH_2\end{array} + 2C_2H_5.OH.$$

Auffälligerweise indessen stellte sich ein durchaus abweichendes Verhalten heraus.

Zersetzung durch Alkali. — Wässerige Alkalilösungen wirken, auch wenn sie stark concentrirt anwendet werden, auf den beschriebenen Aether selbst in der Siedehitze kaum verändernd ein, alkoholische Lösungen der Alkalien nur sehr langsam, indessen doch bei genügend langer Zeitdauer vollständig. Um bei weiterer Behandlung möglichst wenig Substanz zu verlieren, wurde eine alkoholische Natronlösung von durch vorhergehende Titration bekanntem Gehalte in gemessener überschüssiger Menge mit dem ölförmigen Aether so lange gekocht, bis eine Probe der Flüssigkeit sich mit Wasser klar mischte, darauf die der angewendeten Natronmenge genau entsprechende Quantität Normalschwefelsäure hinzugesetzt, das Ganze im Wasserbade verdunstet und mit Aether die freigewordene organische Säure ausgezogen, welche nach der Verdunstung des Lösungsmittels als Syrup, also ganz wie Milchsäure, zurückblieb. In Wasser aufgenommen, wurde durch Kochen mit reinem Calciumcarbonat das Calciumsalz dargestellt. Die Erwartung, es werde dasselbe ähnlich wie das Salz der Diglycolsäure schwer löslich sich beim Erkalten ausscheiden, bestätigte sich nicht, da erst bei

sehr weitem Eindunsten, fast bis zum Syrup, Krystalle gebildet wurden, welche denen des gewöhnlichen Calciumlactates vollkommen glichen. Die Vermuthung, es könnte ein unlösliches Calciumsalz bei dem nicht gelösten Carbonat zurückgeblieben sein, wurde gleichfalls durch den Versuch als unrichtig herausgestellt, da der gewaschene Rückstand beim Erhitzen völlig weifs blieb. Alle Versuche, aus dem leicht löslichen Calciumsalz schwer lösliche Metallsalze niederzuschlagen, waren erfolglos. Das auf ähnliche Weise wie das Calciumsalz dargestellte Bleisalz hinterblieb beim Verdampfen seiner Lösung als gummiartige Masse. Es war danach fast unzweifelhaft, dafs die Zersetzung durch Alkali die vermuthete Dimilchsäure weiter verändert und in Milchsäure verwandelt hatte. Um darüber in's Klare zu kommen, wurde die auf die angegebene Weise gewonnene Säure des zersetzten Aethers durch Kochen ihrer wässerigen Lösung mit Zinkcarbonat in das Zinksalz übergeführt. Beim Erkalten der heifs filtrirten Flüssigkeit schieden sich in der That die characteristischen Formen des Zinklactats aus, welche nach einmaligem Umkrystallisiren zur Analyse verwendet wurden.

0,2530 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 100° 0,0459 Wasser. Der Rest von 0,2071 Grm. hinterliefs beim Verbrennen 0,0689 reines Zinkoxyd.

Diese Zahlen stimmen in der That durchaus mit den für Zinklactat berechneten überein :

$C_6H_{10}ZnO_6$	verlangt	26,75 pC. Zn.	Gefunden	26,70 pC.
$C_6H_{10}ZnO_6 + 3H_2O$	„	18,18 pC. H_2O.	„	18,14 pC.

Die Mutterlauge vom Zinklactat wurde hierauf im Wasserbade eingedampft, bis ein Krystallhäutchen entstand, und so von Neuem etwas des Salzes erhalten. Bei weiterem Verdunsten trocknete die restirende Flüssigkeit zuletzt zu einer syrupösen Masse ein, welche durch Alkohol von den ausgeschiedenen Krystallen getrennt werden konnte und beim

Verdampfen desselben wieder zurückblieb, oder durch Aether aus der alkoholischen Lösung gefällt werden konnte. Sie enthielt Zink, welches sich durch Schwefelwasserstoff niederschlagen liefs.

Um bei der geringen Menge dieses Körpers wenigstens einigermafsen über seine Natur Aufschlufs zu erhalten, wurde der Syrup bei 110° so lange getrocknet, bis er nicht mehr an Gewicht verlor. Er war dann in eine amorphe gummiartige Masse verwandelt, von welcher 0,3310 Grm. beim Verbrennen 0,0892 Grm. reines Zinkoxyd (= 0,07158 Grm. Zink oder 21,63 pC.) hinterliefsen. Es erwies sich somit, unter völligem Zutreffen seiner sonstigen Eigenschaften *), dieses Salz als Zinkäthylolactat, aus dessen Formel sich ein Metallgehalt von 21,74 pC. berechnet.

Aus dieser frappanten Thatsache drängt sich die Folgerung auf, dafs nicht der erwartete Aether der Dimilchsäure, sondern der Körper

$$\begin{array}{ll} CH_3 & \\ CH.OC_2H_5 & CH_3 \\ CO.O - & CH \\ & CO.OC_2H_5 \end{array}$$

entstanden war, welcher bei seiner Zersetzung durch Alkalien milchsaures und äthylmilchsaures Salz in den Molecularmengen geben mufs. War nun auch die wirklich erhaltene Menge des Zinkäthylolactats geringer als die des Zinklactats ausgefallen, so kann diefs in der Verdampfung der Lösung der freien Säuren seinen Grund haben, bei welcher die leichter flüchtige Aethylomilchsäure mit den Dämpfen des Alkohols und Aethers in gröfseren Mengen als die Milchsäure entweichen wird.

Zersetzung durch Ammoniak. — Um noch weitere Aufschlüsse zu erhalten wurde der vermeintliche Dimilchsäure-

---

*) Vgl. Wurtz, Ann. chim. phys. LIX, 174 und diese Annalen CXVIII, 326.

äther der Einwirkung einer Lösung von stark überschüssigem Ammoniak in reinem Aethyläther in zugeschmolzenen Glasröhren unterworfen. Nach vierundzwanzigstündigem Erhitzen auf 150⁰ wurden die Röhren geöffnet und der sehr ammoniakreiche Inhalt aus dem Wasserbade abdestillirt. Die nach den Untersuchungen von Wislicenus *) wahrscheinliche Annahme, es werde sich nach der Gleichung :

$$\begin{array}{ll} CH_3 & \\ CO.OC_2H_5 & CH_3 \\ CO.O\ — & CH \\ & CO.OC_2H_5 \end{array} + 2NH_3 = \begin{array}{l} CH_3 \\ CO.OC_2H_5 \\ CO.NH_2 \end{array} + \begin{array}{l} CH_3 \\ CO.OH \\ CO.NH_2 \end{array} + C_2H_5.OH$$

Aethylolactamid neben Lactamid und Alkohol bilden, wenn nicht etwa doch ein Dilactyldiamid

$$\begin{array}{ll} CH_3 & CH_3 \\ CH.—O— & CH \\ CO.OC_2H_5 & CO.OC_2H_5 \end{array} + 2NH_3 = \begin{array}{ll} CH_3 & CH_3 \\ CH—O— & CH \\ CO.NH_2 & CO.NH_2 \end{array} + 2C_2H_5(OH)$$

entstünde, wurde jedoch in keiner Weise gerechtfertigt. Der von der ätherischen Lösung des Ammon resultirende ölförmige Rückstand war nicht zum Krystallisiren zu bringen, während ebensowohl das Lactamid als auch das Aethylolactamid bekanntlich krystallinische Körper sind, und auch das Dilactyldiamid wahrscheinlich fest sein wird. Das nicht destillirbare, gelbliche, in Wasser nicht lösliche Oel von Aldehydammoniakgeruch war aber, wie die Entwickelung von Ammoniak beim Kochen mit Kalilauge zeigte, doch wenigstens theilweise in Amid übergegangen. Es wurde der Elementaranalyse unterworfen, nachdem es durch längeres Stehen über Schwefelsäure im Vacuum von freiem Ammon und Aether völlig befreit worden war.

I. 0,2532 Grm. gaben bei der Verbrennung mit vorgelegtem Kupfer 0,1769 Wasser und 0,4723 Kohlensäure.

II. 0,3300 Grm., unter den nöthigen Vorsichtsmafsregeln mit kochender Natronlauge in vorgelegte reine Salzsäure abdestillirt, bis keine Spur von Ammon mehr entwickelt wurde,

---

*) Diese Annalen CXXXIII, 257.

gaben beim Eindampfen der Säure mit Platinchlorid und Auswaschen des Platinsalmiaks mit Aether-Alkohol beim Glühen des letzteren 0,1710 Grm. Platin, entsprechend 0,024081 Stickstoff.

III. 0,3370 Grm. wurden mit reiner Salzsäure im zugeschmolzenen Glasrohre 12 Stunden lang auf 120° erhitzt, der Röhreninhalt mit Kalilauge in Salzsäure abdestillirt und durch Platinchlorid wie gewöhnlich der Platinsalmiak abgeschieden, gesammelt, gewaschen und geglüht. Es resultirten 0,1810 Grm. Platin, welche 0,025596 Stickstoff entsprechen.

Aus diesen Zahlen berechnet sich die Formel $C_8H_{15}NO_4$:

Berechnet			Gefunden		
			I.	II.	III.
C_8	96	50,79	50,87	—	—
H_{15}	15	7,94	7,76	—	—
N	14	7,41	—	7,30	7,60
O_4	64	33,86	—	—	—
	189	100,00.			

Der Körper könnte danach entweder

```
CH3          CH3                      CH3
CH — O — CH                oder       CH.OC2H5 CH3
CO.OC2H5 CO.NH2                       CO.O —    CH
                                                CO.NH2
```

d. h. Dilactylaminsäureäther oder das Amidderivat der äthylisirten wasserfreien Milchsäure sein. In beiden Fällen übrigens sollte die Ammoniakeinwirkung weiter getrieben werden können. Es wurde deshalb das amidartige Oel von Neuem mit ätherischer, dann auch mit alkoholischer Ammonlösung in grofsem Ueberschusse tagelang auf 160° erhitzt, indessen ohne jeden Erfolg, da es immer unverändert und von gleichem Stickstoffgehalte resultirte. Ammon scheint also nicht einzuwirken, so dafs diese Beständigkeit gegen die Annahme, es liege der Aether der Dilactylaminsäure vor, spricht, ebenso aber auch gegen die von Wislicenus beobachtete aufserordentlich leichte Zersetzbarkeit der wasserfreien Milchsäure durch Ammon seltsam constrastirt.

Es wurden endlich noch die Zersetzungsproducte des *Amids* durch kochende Alkalilösungen untersucht. Wie oben wurde auf eine abgewogene Menge der Substanz eine gemessene Quantität titrirter Kalilauge angewendet, nach Beendigung der Ammoniakentwickelung die genau äquivalente Menge Normalschwefelsäure hinzugefügt und der Flüssigkeit die organische Säure durch Ausschütteln mit Aether entzogen. Nach dem Abdestilliren des letzteren hinterblieb ein stark saurer Syrup, welcher wie oben in das Zinksalz verwandelt wurde. Auch hier erhielt ich neben dem krystallinischen Zinklactat ein amorphes Salz : Zinkäthylolactat, wie folgende analytische Bestimmungen beweisen.

1. *Krystallinisches Zinksalz*, in Wasser schwer löslich. 0,2650 Grm. verloren bei 100° 0,0484 Wasser = 18,12 pC. (theoretisch 18,18 pC.).

2. *Amorphes Zinksalz*, bei 100° völlig getrocknet, hinterliefsen 0,3650 Grm. beim Verbrennen 0,0978 Zinkoxyd, entsprechend 0,078481 Zink oder 21,50 pC., während Zinkäthylolactat 21,74 pC. verlangt.

Ist es nach diesen Ergebnissen auch kaum mehr zweifelhaft, dafs das eine Aethylatom des erhaltenen Dilactyläthers, welches mit CO.O in Verbindung stand, seinen Ort gewechselt hat, so ist doch die Unzersetzbarkeit des ersten Amidkörpers durch Ammoniak keine rechte Stütze für die Annahme, dafs in meinem Dilactyläther die Verkettung der beiden Milchsäuremolecule in der Weise wie in der wasserfreien Milchsäure stattfindet.

Ich sehe mich vorläufig aufser Stande, die Frage : wo und wann die jedenfalls eingetretenen Umgruppirungen erfolgen mögen, zu beantworten, und es wird dieses auch vorläufig kaum mit Sicherheit geschehen können.

Unter der Annahme, es sei mein Dilactyläther wirklich der Körper

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ CH.OC_2H_5 \\ CO-O- \end{array} \left(\begin{array}{l} CH_3 \\ CH \\ CO.OC_2H_5 \end{array}\right.$$

kann vermuthet werden, der Bildung desselben sei die Entstehung von Natriumäthylolactat vorausgegangen, oder mit anderen Worten: bei der Einwirkung von Natrium auf Milchsäureäther entstehe der Körper

$$\left\{\begin{array}{l} CH_3 \\ CH.ONa \\ CO.OC_2H_5 \end{array}\right.$$

gar nicht, sondern durch sofortigen Umtausch des Metalls gegen Aethyl das Natriumsalz

$$\left\{\begin{array}{l} CH_3 \\ CH.OC_2H_5 \\ CO.ONa, \end{array}\right.$$

auf welches dann erst der Chlorpropionsäureäther einwirke. Da ich noch eine, wenn auch nicht sehr bedeutende Portion reinen Milchsäureäthers besafs, war eine Prüfung auf etwaige Berechtigung dieser Annahme leicht ausführbar. Ich löste in demselben, zuletzt unter Erwärmen auf 100°, so viel Natrium als möglich auf, erhitzte darauf noch einige Zeit lang auf 150° und kochte das Product mit Wasser. Die Lösung wurde durch eine dem angewendeten Natrium entsprechende Menge Schwefelsäure zersetzt und die freigewordene organische Säure mit Aether ausgeschüttelt. Durch Abdestilliren wurde ein saurer Syrup erhalten, der in Wasser gelöst und durch Kochen mit Zinkcarbonat in das Zinksalz umgewandelt wurde. Dasselbe war reines Zinklactat, von welchem auch nicht die kleinste nachweisbare Menge des Salzes der Aethylmilchsäure getrennt werden konnte. Die erwartete Umsetzung des Aethylnatriolactats in Natriumäthylolactat hatte somit nicht stattgefunden.

Aus dem Laboratorium der polytechnischen Schule zu Hannover.

Ueber das Atropin;

von *K. Kraut.*

Dritte Mittheilung.

Im CXXVIII. Bande, S. 280 dieser Annalen habe ich eine vorläufige Nachricht über Spaltungsproducte des Atropins gegeben und derselben im CXXXIII. Bande, S. 87 die ausführlichere Mittheilung folgen lassen. In beiden Abhandlungen ist hauptsächlich von den Producten die Rede, welche durch kochendes Barytwasser erzeugt werden; von den durch Salzsäure gebildeten Spaltungsproducten habe ich bis jetzt nur die Base eingehender beschrieben.

Etwa zwei Monate nach dem Erscheinen meiner vorläufigen Nachricht hat Dr. W. Lossen Mittheilungen über die Spaltung des Atropins durch Salzsäure gemacht, welche Bd. CXXXI, S. 43 dieser Annalen erschienen sind. Derselbe Chemiker hat dann bei Gelegenheit seiner Untersuchung des Cocaïns (diese Annalen CXXXIII, 369) nochmals des Atropins gedacht und endlich Band CXXXVIII, S. 230, also anderthalb Jahre nach dem Erscheinen meiner ausführlichen Mittheilung, seine Untersuchung folgen lassen. Es ergiebt sich hieraus, dafs Dr. Lossen bei seiner Arbeit die von mir gewonnenen Erfahrungen benutzen konnte, während mir erst bei Abfassung der zweiten Mittheilung seine vorläufigen Angaben und nur diese vorlagen.

Vergleicht man die angeführten Arbeiten aufmerksam und mit Berücksichtigung der Zeit, zu welcher sie erschienen

sind, so erkennt man, dafs jede derselben sich auf die vorausgegangenen stützte, sie ergänzt und berichtigt. Weder Lossen noch mir gelang es gleich auf ein Mal, alle erhaltenen Zersetzungsproducte unverändert zu isoliren und ihre Beziehung zu einander zu erkennen. Die Kostbarkeit des Atropins verhinderte jeden von uns, die Versuche so oft zu wiederholen, wie es bei einem wohlfeileren Ausgangsmaterial vielleicht geschehen wäre. Der Umstand, dafs die gewonnenen Resultate bruchstückweise mitgetheilt wurden, wie es bei Lage der Verhältnisse nicht zu vermeiden war, bewirkte, dafs auch die Irrthümer publicirt wurden, und so vollzog sich vor dem Auge des Lesers die naturgemäfse Entwickelung unserer Erkenntnifs von den Zersetzungsproducten des Atropins : die nachfolgenden Arbeiten ergänzten und berichtigten die vorausgegangenen.

Hiernach halte ich mich für berechtigt, die tadelnden Bemerkungen meiner Arbeit, welche Lossen in die Mittheilung seiner Resultate verflicht, mit Stillschweigen zu übergehen, und halte es nicht für nöthig, meine Arbeit dadurch werthvoller erscheinen zu lassen, dafs ich ihm in der Form der Darstellung folge, wenn gleich sich auch mir dazu Gelegenheit böte.

1. *Zersetzung des Atropins durch Barytwasser.* — Indem ich früher heifs gesättigtes kochendes Barytwasser zur Zersetzung des Atropins anwandte und anhaltend auf 100° erhitzte, habe ich Tropin, $C^8NH^{15}O$, und Atropasäure, $C^9H^8O^2$, erhalten. Aus Lossen's Arbeit ergab sich dann, dafs der Bildung der Atropasäure diejenige der Tropasäure, $C^9H^{10}O^3$, vorausgehen müsse, einmal, weil Lossen Tropasäure durch Erhitzen mit Baryt in Atropasäure verwandelt hat, zweitens weil er das von mir als atropasauren Kalk beschriebene Salz als tropasaures erkannte.

Die Zersetzung des Atropins in Tropin und Tropasäure läfst sich erreichen, wenn man Barytwasser von 58° anwendet, die Lösung 8 Tage stehen läfst und dabei ab und an wieder auf die angegebene Temperatur erwärmt. Es läfst sich dann der gebildeten Tropasäure durch Benzol nur wenig Atropasäure entziehen. Die Tropasäure wird durch Umkrystallisiren aus warmem Wasser leicht rein erhalten; nur die letzte Mutterlauge läfst wenig einer zähen glasartigen Masse, welche beim Erhitzen mit Barytwasser noch Atropasäure liefert. Ich habe festgestellt, dafs diese Masse dabei kein Tropin bildet, also kein stickstoffhaltiges Zersetzungsproduct ist.

Zur Darstellung von Atropasäure wurde einmal ein Gemenge von Atropin mit Barytkrystallen mit weniger Wasser, als zum Lösen nothwendig, auf 125° erhitzt und dabei das Auftreten einer kleinen Menge Isatropasäure bemerkt. Diese Säure ist wie Tropasäure unlöslich in Benzol und kann durch Auskochen mit Wasser leicht von Tropasäure befreit werden. Im etwas gefärbten Zustande gab sie bei der Analyse 73,18 pC. C, 5,54 H (Rechnung für $C^9H^8O^2$ = 72,97 pC. C, 5,41 H). — Atropasäure wird auch durch anhaltendes Erhitzen mit Baryt auf 140 bis 160° nicht in Isatropasäure verwandelt.

Käufliches Atropin löst sich bisweilen nicht ganz in kochendem Barytwasser, sondern scheidet dabei Oeltropfen aus, welche beim Erkalten harzartig gestehen. Sie sind eine Base, welche aus der salzsauren Lösung durch Chlorplatin gefällt wird; das Platindoppelsalz läfst sich durch Auflösen in sehr viel kochendem Wasser reinigen, es scheidet sich beim Erkalten als hellgelber feinschuppiger Niederschlag aus.

0,202 Grm. dieses Platindoppelsalzes gaben 0,0383 Grm. Platin.

0,169 Grm. gaben 0,032 Grm. Platin.

0,4042 Grm. gaben 0,6058 CO^2 und 0,1812 H^2O.

Diese Resultate entsprechen der empirischen Formel $C^{18}NH^{25}O^4$ für die Base.

			Neben Vitriolöl :
18 C	216	41,13	40,87
N	14	2,66	
26 H	26	4,95	4,98
4 O	64	12,18	
(½) Pt	98,7	18,79	18,96 u. 18,93
3 Cl	106,5	20,29	
	526,2	100,00.	

Die von mir früher als atropasaurer Kalk beschriebenen Tafeln sind tropasaurer Kalk. Ich habe dieses Salz wiederholt mit völlig reiner Tropasäure dargestellt und dabei erhalten :

a. Die früher beschriebenen Tafeln mit Winkeln von 100°39′ *). Sie verloren neben Vitriolöl 14,82, 14,68 und 14,73 pC. Wasser, dann bei 100° noch bis zu 1 pC., aber niemals erreichte der Verlust die 4 Atomen Wasser entsprechende Menge = 16,29 pC. Wasser völlig. Da von einem Wasserverlust beim Zerreiben keine Rede sein kann, so scheint ein zweites wasserärmeres Salz von ähnlicher Form zu existiren, welches sich nicht wie die folgenden Salze auslesen läfst. Ich habe einmal Tafeln erhalten, welche neben Vitriolöl nicht an Gewicht verloren.

b. Nadeln eines wasserfreien Salzes, welche weder neben Vitriolöl, noch bei 200° an Gewicht verloren. Sie hielten 15,37 pC. Kalk (Rechnung für Ca 2 $C^9H^9O^3$ = 15,13 pC. CaO); die aus ihnen abgeschiedene Säure war unlöslich in Benzol, löslich in Wasser und schmolz bei 119°,5 bis 120°.

c. Aufser beiden Salzen und zugleich mit den Tafeln wurden wiederholt Nadeln und Krystallkrusten erhalten,

*) Die früheren Messungen hatten 100° ergeben; 106°, wie diese Annalen CXXXIII, 94 steht, ist Schreib- oder Druckfehler.

deren Wassergehalt von 4,41 bis 10,66 pC. schwankte. Tropasaurer Kalk krystallisirt also mit 4 At. Wasser, wasserfrei und mit einem nicht ermittelten Wassergehalt. — Ich habe auf das Auslesen der Krystalle alle Sorgfalt verwandt.

Die Tafeln des tropasauren Kalks werden undurchsichtig weifs, wenn sie in der Mutterlauge erhitzt werden. Umgekehrt verwandeln sich die Nadeln bei längerem Liegen in der kalten Mutterlauge völlig in Tafeln.

Der tropasaure Kalk erträgt, wenn das Erhitzen im Wasserstoffstrome vorgenommen wird, eine Temperatur von über 200°, ohne mehr als Bruchtheile eines Procentes an Gewicht zu verlieren, namentlich ohne in atropasaures Salz überzugehen, vorausgesetzt, dafs das Erhitzen nicht länger als 2 bis 3 Stunden dauert. Aber, wie ich bereits früher angab, verliert dieses Salz und eben so der tropasaure Baryt bei sehr langem (100- bis 120stündigem) Erhitzen auf 100° langsam an Gewicht, so dafs der Metallgehalt sich dem der atropasauren Salze nähert. Ich vermuthe, dafs sich hierbei eine condensirte Säure bildet. — Bei 220° erleidet das Salz eine raschere Zersetzung, bei welcher neutrale Oeltropfen von Bittermandelgeruch übergehen, kohlensaurer, atropasaurer und isatropasaurer Kalk gebildet werden. Letztere beiden Säuren wurden durch Benzol von einander geschieden, wobei keine Tropasäure mehr bemerkt wurde; die in Benzol lösliche Säure reducirte Chromsäure.

2. *Zersetzung des Atropins durch Salzsäure.* — Durch mehrstündiges Erhitzen von Atropin mit Salzsäure auf 120 bis 130° haben W. Lossen und ich Tropin erhalten; die entstehenden Säuren erkannte Lossen als ein Gemenge von Tropasäure, Isatropasäure und Atropasäure; auch gelang es ihm durch Erhitzen von Tropasäure mit Salzsäure auf 140° Isatropasäure zu erzeugen.

Läfst man die Lösung von Atropin in überschüssiger

rauchender Salzsäure 8 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so entzieht Aether der Lösung eine Säure, welche nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser den Schmelzpunkt der Tropasäure zeigt (118 bis 124°). Eine andere Säure wird dabei nicht gebildet. Hierbei wird in der angegebenen Zeit das Atropin nicht vollständig zersetzt, aber es bestätigt dieser Versuch, dafs die bei höherer Temperatur gebildeten Säuren nothwendig Zersetzungsproducte der Tropasäure sein müssen.

Erhitzt man dagegen Atropin mit rauchender Salzsäure 10 Stunden auf 100° und schüttelt wieder mit Aether aus, so bleibt nach dem Abdestilliren des Aethers ein halbfester Kuchen, welcher durch Behandeln mit Benzol in darin unlösliche Tropasäure (119 bis 124° Schmelzpunkt) und in einen löslichen Antheil zerfällt. Verdunstet man die Benzollösung und kocht den amorphen Rückstand mit Wasser, so gehen nur kleine Mengen Säure in Lösung; die Hauptmenge bleibt als völlig amorphes bernsteingelbes Harz, welches sich in Weingeist, Aether, auch in kohlensauren Alkalien löst und aus letzterer Lösung durch Salpetersäure unverändert gefällt wird. Diese amorphe Säure ist wie Atropasäure und Isatropasäure zusammengesetzt (gefunden 72,29 pC. C, 5,65 H; berechnet 72,97 pC. C, 5,41 H), aber sie giebt an kochendes Wasser keine Atropasäure mehr ab, noch scheidet sie beim Auflösen in Benzol Isatropasäure aus. Wird sie dagegen anhaltend mit Barytwasser gekocht, so scheidet sich körniger isatropasaurer Baryt aus; auch geht die amorphe Säure bei wochen- bis monatelangem Stehen unter Wasser in Isatropasäure über, sie wird damit krystallinisch, unlöslich in Benzol und in wasserfreiem Aether. Ich habe nicht mit Sicherheit festzustellen vermocht, ob dabei Tropasäure oder Atropasäure als zweites Product gebildet wird.

Hannover, 1. Juli 1868.

Ueber die Zimmtsäure und die mit ihr isomere Atropasäure;

von *Demselben.*

Zweite Mittheilung.

Die nachstehenden Versuche sind angestellt, um aus ihnen Schlüsse auf die Constitution der Atropasäure ableiten zu können. — Die angewandte Atropasäure war auf's Sorgfältigste von Tropasäure und Isatropasäure befreit.

1. Beim Erhitzen mit einer achtprocentigen Lösung von zweifach-chromsaurem Kali und Schwefelsäure zerfällt Atropasäure in Kohlensäure und Benzoësäure. — 0,333 Grm. Atropasäure gaben 0,196 Grm. Kohlensäure oder 58,86 pC. (Rechnung für 2 At. Kohlensäure = 59,46 pC.). Es wurde eine Spur Ameisensäure im Destillat nachgewiesen.

2. Beim Schmelzen von Atropasäure mit Kalihydrat werden Ameisensäure und Alphatoluylsäure gebildet.

Ich habe zweimal, jedesmal 2 Grm. Atropasäure mit 40 Grm. Kalihydrat geschmolzen, wobei sich das gebildete Kalisalz als Oel aus der Flüssigkeit ausschied. Das erstemal, als das Schmelzen bis zur lebhaften Gasentwickelung fortgesetzt wurde, ging beim Destilliren der Schmelze mit Schwefelsäure keine flüchtige Säure über; die sehr kleine Menge fester Saure, welche erhalten wurde, glich der Benzoësäure. Bei dem zweiten Versuch wurde das Schmelzen unterbrochen, als die Entwickelung eines mit leuchtender Flamme verbrennenden Gases begann, und wurde die flüchtige Säure in der früher angegebenen Weise von der festen Säure getrennt. Die erstere erwies sich als Ameisensäure; ihr Barytsalz wurde durch Weingeist wasserfrei gefällt und zeigte alle Reactionen der ameisensauren Salze. Die feste Säure war leichter als Benzoësäure in Wasser löslich; sie bildete

ein in langen Nadeln krystallisirendes Kalksalz, welches dem benzoësauren Kalk sehr glich, aber im lufttrockenen Zustande enthielt :

	Rechnung für Ca, $2\,C^8H^7O^2 + 3\,H^2O$	
Wasser	14,83	14,80
Kalk	15,88	16,09.

Die aus dem Kalksalz geschiedene Säure schmolz bei 76 bis 76°,4.

0,2481 Grm. gaben 0,6416 CO_2 und 0,1326 H^2O.

8 C	96	70,58	70,53
8 H	8	5,88	5,94
2 O	32	23,54	—
$C^8H^8O^2$	136	100,00.	

Herr Prof. Strecker hat mich durch gütige Uebersendung einer Probe Vulpinsäure in den Stand gesetzt, die aus dieser Säure erzeugte Alphatoluylsäure mit der aus Atropasäure zu vergleichen. Ich habe namentlich festgestellt, dafs auch die Alphatoluylsäure aus Vulpinsäure ein dem benzoësauren Kalk gleichendes Kalksalz mit 3 At. Wasser bildet.

3. Beim Erhitzen von Atropasäure mit rauchender Salzsäure wird eine chlorhaltige Säure gebildet, durch deren Zersetzung Isatropasäure erhalten wird.

Die angewandte Salzsäure zeigte 1,18 spec. Gew.; es wurde 6 Stunden auf 137° erhitzt. Die Atropasäure lag nach dem Erkalten als halbflüssige amorphe Masse am Boden; sie wurde mit Aether aufgenommen und frei von anhängender Salzsäure gewaschen. Als sie hierauf mit wässerigem kohlensaurem Kali gekocht wurde, bildete sich Chlorkalium; aus der alkalischen Lösung schieden Mineralsäuren eine in Aether und in Benzol völlig lösliche Säure, welche bei anhaltendem Kochen mit Wasser langsam zu fester krystallinischer Isatropasäure erstarrte. Mit Benutzung der anderweitig gemachten Erfahrungen dürfen wir wohl annehmen,

dafs zunächst ein Additionsproduct von Salzsäure zu Atropasäure entstanden ist, aber die durch Zerlegung dieses Products erhaltene Isatropasäure scheint nicht das erste directe Zersetzungsproduct dieser chlorhaltigen Säure zu sein.

4. Atropasäure nimmt beim Behandeln mit Natriumamalgam in wässeriger Lösung 2 Atome Wasserstoff auf und bildet eine von der Homotoluylsäure verschiedene Säure.

Die so erhaltene Blastophenylpropionsäure ist nicht wie die Stichophenylpropionsäure krystallisirbar, sondern bildet ein nicht erstarrendes Oel. Ihr Kalksalz ist sehr leichtlöslich, das Silbersalz scheidet sich aus der Lösung in kochendem Wasser in Schuppen.

0,1672 Grm. der Säure gaben 0,4385 CO^2 und 0,1021 H^2O.

0,2358 Grm. gaben 0,622 CO^2 und 0,1435 H^2O.

		Neben Vitriolöl		
9 C	108	72,00	71,53	71,94
10 H	10	6,66	6,78	6,76
2 O	32	21,34	—	—
$C^9H^{10}O^2$	150	100,00.		

0,1622 Grm. des Silbersalzes gaben 0,069 Silber.

0,286 Grm. gaben 0,446 CO^2 und 0,092 H^2O.

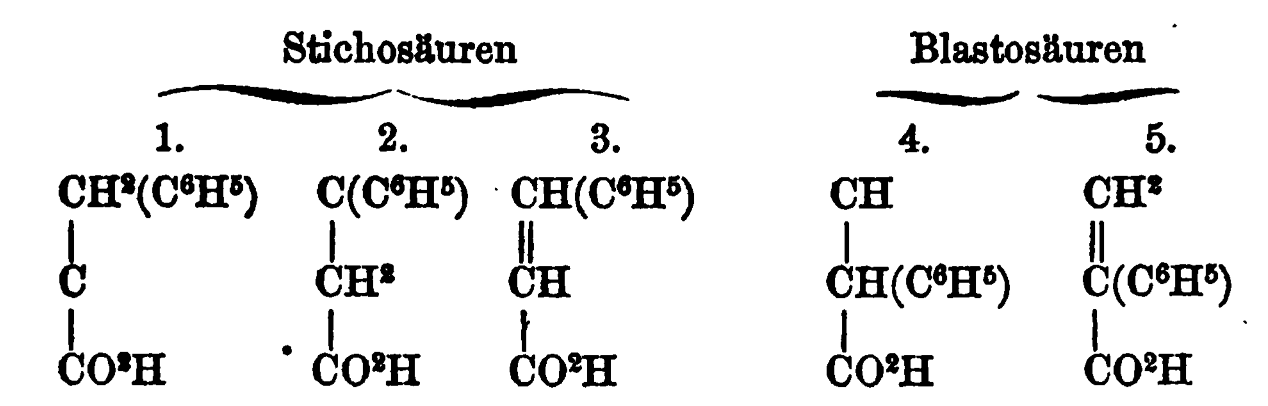
		Neben Vitriolöl	
9 C	108	42,02	42,52
9 H	9	3,51	3,57
Ag	108	42,02	42,54
4 O	32	12,45	—
$C^9H^9AgO^4$	257	100,00.	

Benutzen wir nun die gewonnenen Resultate, um die Constitution der aus Atropin entstehenden Säuren daraus abzuleiten.

1. Die Entstehung von Benzoësäure bei der Oxydation läfst erkennen, dafs die Atropasäure das Radical C^6H^5 enthält.

2. Als einbasische Säure mufs sie ferner den Kohlensäurerest HO . CO enthalten.

3. Die Gruppen C^2H^2 kann die Bindung der Reste C^6H^5 und HO . CO in fünf verschiedenen Weisen bewirken *).



Die Formel 1 ist nach Glaser (diese Ann. CXLIII, 329) diejenige, welche der Zimmtsäure zukommt. Ich halte diese Ansicht für sehr wahrscheinlich. Säuren von der Formel 2 oder 3 würden schwerlich so gerade auf in Kohlensäure und Benzoësäure zerfallen, wie es die Zimmtsäure nach meinen früheren Versuchen bei der Oxydation thut; die Formeln 4 und 5 sind durch die Entstehung der Zimmtsäure aus Chloracetyl und Bittermandelöl und durch ihr Zerfallen in Benzoësäure und Essigsäure offenbar ausgeschlossen.

Nehmen wir diese Formel als feststehend für die Zimmtsäure, so ist die Frage nach der Constitution der Atropasäure leichter zu beantworten.

Die Atropasäure wird durch Aufnahme von 2 Atomen Wasserstoff in eine von der Homotoluylsäure verschiedene Phenylpropionsäure verwandelt, was noch der Fall sein könnte, wenn ihr eine der Formeln 1, 2 oder 3 zukäme; sie ist also entschieden eine Blastosäure. Bevor wir zwischen den Formeln 4 und 5 entscheiden, müssen wir uns erinnern, dafs zwei Säuren der Formel $C^9H^8O^2$ aus Atropin erhalten werden, die Atropasäure und die Isatropasäure.

Von diesen ist die Atropasäure die weniger beständige. Sie wird leicht durch Chromsäure oxydirt, nimmt leicht Brom

*) Ich sehe dabei ab von Erlenmeyer's Formel 3 (diese Annalen CXXXVII, 351), welche voraussetzt, dafs Kohlenstoff dreiwerthig auftreten könne.

oder Wasserstoff auf und zerlegt Hydriodsäure unter Abscheidung von Jod. Wenn schon diese Thatsachen für die Gegenwart von zweiwerthiger Kohle in der Atropasäure und also für die Formel 4 : $\overset{''}{C}H$. $CH(C^6H^5)$. CO^2H sprechen, so wird dieselbe durch die Spaltung, welche schmelzendes Kali bewirkt, noch wahrscheinlicher gemacht. Diese Zersetzung erfolgt nach der Gleichung :

$$\begin{array}{llll} CH & + \; HO^2 & = & H.CO^2H \\ | & & & \text{Ameisensäure} \\ CH(C^6H^5) & & & \\ | & + \; H & = & CH^2(C^6H^5).CO^2H \\ CO^2H & & & \text{Alphatoluylsäure.} \end{array}$$

Sie würde nicht übereinstimmen mit der Formel 5, welche eine doppelte Bindung da voraussetzt, wo Spaltung erfolgt. Wir gelangen somit zu der Formel 4 für Atropasäure.

Die Isatropasäure *) wird durch Chromsäure in achtprocentiger Lösung nicht verändert; sie nimmt auch bei mehrtägigem Behandeln mit Natriumamalgam keinen Wasserstoff auf, sie zerlegt Hydriodsäure von 1,625 spec. Gew. nicht wesentlich und addirt Brom **) nicht mit derselben Leichtig-

---

*) Diese Säure bildet mikroscopische monokline Krystalle, Combination von Säule und Basis. Die Winkel der Basis betragen 88°,6 und 92° nach Messungen vermittelst der Methode der Einschiebung eines doppelbrechenden Kalkspathrhomboëders, welche Angaben also nur auf etwa einen halben Grad genau sind. Die Orthodiagonale verbindet die spitzen Winkel der Basis. Die Säule ist sehr wenig ausgedehnt, so dafs der Habitus tafelartig. Die Neigung der Säulenflächen gegen die Basis machte den Eindruck der Gleichartigkeit nach rechts und links und deshalb sind die Krystalle als monoklinisch bezeichnet. (Nach Beobachtungen von H. Guthe.)

**) Bromdampf verändert Isatropasäure wenig, die Gewichtszunahme betrug nur 13 pC. Durch Erhitzen mit Brom und Wasser auf 100° wurde eine bromhaltige Säure erhalten, welche aus der weingeistigen Lösung durch Wasser als pulveriger Niederschlag gefällt 51,10 pC. Brom hielt (Rechnung für $C^9H^8Br^2O^2$ = 51,95 pC. Brom). Diese Säure, mag sie durch Addition oder Substitution entstanden sein, ist von der aus Atropasäure durch Brom entstehenden verschieden.

keit wie Atropasäure. Andererseits wird sie aus Atropasäure (oder Tropasäure) erhalten. Diese Verhältnisse entsprechen vollständig der Formel 5 : $\overset{IV}{C}H^2 . \overset{IV}{C}(C^6H^5) . CO^2H$, welche aufserdem als die einzig mögliche übrigbleibt.

Die Formel der Tropasäure ist durch die der Atropasäure gegeben. Dasselbe Kohlenstoffatom, welches in der Atropasäure zweiwerthig auftritt, bindet in der Tropasäure noch 1 Atom Wasserstoff und einen Wasserrest OH, welche es beim Behandeln mit Baryt leicht als Wasser verliert. Tropasäure ist das der Fleischmilchsäure entsprechende Glied dieser Gruppe :

$HO . CH^2 . CH^2 . COOH$	$HO . CH^2 . CH(C^6H^5) . COOH$
Fleischmilchsäure	Phenylfleischmilchsäure.

Bis jetzt habe ich bei diesen Erörterungen vorausgesetzt, dafs Atropasäure und Isatropasäure beide einbasische Säuren seien; auch hat meine Betrachtung sich nicht auf die amorphe Säure von gleicher procentischer Zusammensetzung erstreckt, welche ich in meiner letzten Arbeit über Atropin beschrieben habe. Es läfst sich aber nicht verkennen, dafs die bis jetzt festgestellten Eigenschaften namentlich die Isatropasäure nicht als sicher einbasische Säure characterisiren. Diese Säure und die amorphe Säure könnten zwei- oder mehrbasisch sein, und wenn wir die Formeln betrachten, welche ich der Atropasäure und der Isatropasäure beigelegt habe, so erkennen wir leicht, dafs durch die Vereinigung zweier Molecule dieser Säuren zwei verschiedene zweibasische Säuren entstehen können. Der Zusammenhang der beiden Hälften dieser Säuren würde durch die beiden Affinitäten bewirkt sein, welche in der Atropasäure latent angenommen wurden und welche nach der ersten Ansicht in der Isatropasäure die doppelte Bindung zweier Kohlenstoffatome bewirken.

$$\begin{array}{ccccccc} & \overset{\prime\prime}{\mathrm{HC}} & & \overset{\prime\prime}{\mathrm{CH}} & & \mathrm{HC} = & \mathrm{CH} \\ & | & & | & & | & | \\ \mathrm{C^6H^5.HC} & & + & \mathrm{CH.C^6H^5} & = \mathrm{C^6H^5.HC} & & \mathrm{CH.C^6H^5} \\ & | & & | & & | & | \\ & \mathrm{CO^2H} & & \mathrm{CO^2H} & & \mathrm{CO^2H} & \mathrm{CO^2H} \end{array}$$

Aus Atropasäure abgeleitete condensirte Säure.

$$\begin{array}{ccccccc} & \mathrm{H^2C} & & \mathrm{CH^2} & & \mathrm{H^2C} - & \mathrm{CH^2} \\ & \| & & \| & & | & | \\ \mathrm{C^6H^5.C} & & + & \mathrm{C} & = \mathrm{C^6H^5.C} & - & \mathrm{C.C^6H^5} \\ & | & & | & & | & | \\ & \mathrm{CO^2H} & & \mathrm{CO^2H} & & \mathrm{CO^2H} & \mathrm{CO^2H} \end{array}$$

Zweite condensirte Säure.

Nach den vorliegenden Beobachtungen vermag ich nicht mir eine bestimmte Ansicht darüber zu bilden, ob eine dieser Formeln der Isatropasäure oder der amorphen Säure zukommt. Dafür, dafs die amorphe Säure eine complicirtere Zusammensetzung besitzt, scheint eben ihr Aggregatzustand zu sprechen; dagegen spricht die Thatsache, dafs sie verhältnifsmäfsig leicht in Isatropasäure übergeht. Es ist unwahrscheinlich, dafs durch die Mittel, welche diese Umwandlung bewirken, direct verbundene Kohlenstoffatome getrennt werden.

Wenn ich diese Frage jetzt unbeantwortet lasse, so glaube ich doch hoffen zu dürfen, dafs die von mir beigebrachten Thatsachen zu ihrer Erledigung führen werden, wenn man, was bis jetzt nicht geschehen zu sein scheint, die Möglichkeit einer solchen Condensation bei dem Studium von anderen isomeren Säuren genügend beachtet.

Hannover, den 2. Juli 1868.

Ueber die Darstellung der Fettalkohole aus ihren Anfangsgliedern.

Sechster Theil.

Reduction des Essigsäure-Anhydrids zu Aethylalkohol;

von *Eduard Linnemann*.

Läfst man Essigsäureanhydrid zu fein gepulvertem Natriumamalgam treten, so findet eine heftige Einwirkung statt, wobei, wenn nicht alle Feuchtigkeit ausgeschlossen ist, was nebenbei gesagt nie vollständig gelingt, sogleich der bemerkenswerthe Geruch nach Aldehyd auftritt. Setzt man dann Wasser hinzu und blieb ein Ueberschufs an Amalgam, so wird der Aldehydgeruch Anfangs noch deutlicher, dann aber verschwindet er, und in der wässerigen Lösung befindet sich neben sehr viel essigsaurem Natron Aethylalkohol. Hierbei entsteht indessen gleichzeitig noch ein in Wasser schwer lösliches Oel von aromatischem Geruch.

Die Bildung von Aethylalkohol ist hier die Folge dreier aufeinander folgender Reductionen, die durch nachfolgende Gleichungen dargestellt werden.

$$1)\quad \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\ C_2H_3O\end{matrix}\right\}O - O = \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\ C_2H_3O\end{matrix}\right\}$$

$$2)\quad \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\ C_2H_3O\end{matrix}\right\} + H_2 = 2\left(\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\ H\end{matrix}\right\}\right)$$

$$3)\quad 2\left(\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\ H\end{matrix}\right\}\right) + 2\,H_2 = 2\left(\left.\begin{matrix}C_2H_5\\ H\end{matrix}\right\}O\right)$$

Man verfährt bei diesem Versuche am Besten folgendermafsen. In einem von Aufsen mit Eiswasser umgebenen Kölbchen befinden sich 250 Grm. fein gepulvertes, 4 pC. Natrium haltendes Amalgam. Man läfst nun in kleinen Mengen

allmälig 15 Grm. Essigsäureanhydrid, unter fleifsigem Umarbeiten der Masse, welche nie erhärten darf, sondern stets wieder zu einem Pulver verarbeitet werden mufs, zufliefsen. Sobald bei weiterem Schütteln und Stehen keine Erhitzung mehr eintritt und der Kolbeninhalt trocken und staubig erscheint, fügt man Schnee hinzu und schüttelt gut um. Der Schnee zergeht unter bedeutender Kälteerzeugung, und das Amalgam zerfliefst fast ohne Gasentwickelung. Man giebt nun noch Wasser, etwas frisches Amalgam hinzu, läfst stehen, entfernt kleine Mengen einer öligen Substanz mittelst Filtriren durch befeuchtete Filter, sättigt mit Pottasche, zieht ab und entwässert den Alkohol mit Pottasche.

Der gewonnene Alkohol mufste sechsmal vorsichtig aus dem Wasserbade destillirt werden, um die letzten Spuren höher siedender Substanz zu entfernen. Nach dieser Reinigung waren aus 400 Grm. Essigsäureanhydrid 15 Grm. Aethylalkohol erhalten worden.

Der so erhaltene „Aethylalkohol" ging nach nochmaliger sorgfältiger Entwässerung mit geglühter Pottasche, bei Destillation aus dem Wasserbade und von Platin, unter einem Drucke von 0,742 Meter vollständig bei 77-77°,5 C. über. Er stellte eine farblose, leicht bewegliche, fast geruchlose, nur äufserst schwach weingeistig riechende Flüssigkeit dar, deren specif. Gewicht, verglichen mit Wasser von gleicher Temperatur, bei + 19° C. als Mittel zweier übereinstimmender Versuche zu 0,8086 gefunden wurde. Aus den anderweitigen Beobachtungen ergiebt sich der corrigirte Siedepunkt für 0,760 Meter Druck zu 78,09° C.

Die Analyse ergab vollkommene Uebereinstimmung mit der Zusammensetzung des Aethylalkohols.

0,3075 Grm. gaben 0,5865 CO_2 und 0,3680 HO.

gefunden		berechnet	
C 52,01 pC.;	H 13,29 pC.	C 52,17 pC.;	H 13,04 pC.

Das aus diesem Alkohol mittelst Jod und Phosphor erhaltene, gewaschene, mit Wasser destillirte und mit wasserfreier Phosphorsäure entwässerte Jodür ging von Platin, aus dem Wasserbade, unter einem Drucke von 0,740 Meter vollständig bei 71 bis 71°,5 C. über. Der corrigirte Siedepunkt berechnet sich für 0,760 Meter Druck zu 72,27° C. Das specif. Gewicht wurde bei + 19° C. zu 1,9265 gefunden.

Lemberg, den 25. Februar 1868.

Siebenter Theil.

Synthese des normalen primären Gährungspropylalkohols;

von *Demselben.*

I. *Umwandlung des Aethylalkohols in Propionitril.*

30 Kilogramme 95procentigen fuselfreien Aethylalkohols wurden in Portionen von 2 Kilogrm. mit dem gleichen Gewichte concentrirter englischer Schwefelsäure vermischt, und je fünf solcher Portionen gleich nach dem Vermischen in einem irdenen Topfe vereinigt. Die Temperatur in diesem Topfe stieg bis auf 90° C. Nach 12 Stunden wurde mit 4 Theilen Wasser verdünnt, so lange mit Kalkmilch versetzt, bis Chlorcalcium in einer filtrirten Probe keinen Niederschlag mehr erzeugte, sodann colirt und der Gyps abgepreſst. Hierauf wurde bis zur vollständigen Fällung des Kalkes mit Pottasche neutralisirt und gefällt, filtrirt und im Wasserbade zur Trockne verdampft. Zuletzt schreitet das Eindampfen nur sehr langsam fort, kann aber durch Umrühren beschleunigt werden.

Es wurden 20 Kilogramme trockenes, ziemlich reines äthylschwefelsaures Kali erhalten, welche mit 20 Kilogrm. sehr fein zerstofsenem, nach der Methode von Liebig dargestelltem Cyankalium innig gemengt und dann zu Portionen von 1,5 Kilogrm. der trockenen Destillation unterworfen wurden. — Aus dem Destillationsproduct wurde zunächst alles unter 110° C. Siedende als ein Gemenge von Propionitril, Cyanäthyl und Alkohol abgeschieden. Dieses Gemenge wurde zur Zerstörung von Cyanäthyl mit verdünnter Salzsäure bis zur stark sauren Reaction versetzt und destillirt *),

*) Bei dieser Destillation hinterblieb eine concentrirte Auflösung von salzsaurer Aminbase, die bei Zerstörung von Cyanäthyl gebildet wurde. Nach dem Verdampfen betrug die trockene Salzmasse 270 Grm. und enthielt nur Spuren von Salmiak. Dieses Salz sollte nach den bis jetzt bekannten Zersetzungen von Cyanäthyl reines Aethylaminsalz sein. Ich war indessen sehr erstaunt, zu finden, dafs ich ein Gemenge von Mono-, Di- und Triäthylaminsalzen, besonders reich an Triäthylamin, vor mir hatte. Die abgeschiedene Base destillirt zwischen 25 und 88° C. und liefs sich leicht in eine Fraction 25 bis 30° C., in eine Fraction 30 bis 60° C. und in eine Fraction 60 bis 88° C. zerlegen. Die letztere Fraction löst sich nicht nach allen Verhältnissen in Wasser. Löst man sie vollständig und erwärmt, so scheidet sich eine leichte Schicht, vorzugsweise Triäthylamin ab, welche nach dem Neutralisiren mit Salzsäure bereits ein im Wasserbade zur Trockne kommendes, in Nadeln krystallisirendes Salz liefert. Dieses Salz wurde beim Stehen an der Luft etwas feucht, blieb aber dann nach mehrmaligem Abwaschen luftbeständig, und gab ein sehr leicht lösliches Platinsalz, welches durch Aetheralkohol als tieforangerother Niederschlag erhalten wurde. 0,7700 Grm. hinterliefsen 0,2460 Pt, somit 31,94 pC. Pt, und da Triäthylaminplatinchlorid 32,1 pC. Pt enthält, so war obige Base somit Triäthylamin. Das hier beobachtete Triäthylamin kann, da die Flüssigkeit, aus der es erhalten, destillirt war, sich nur bei der Zerstörung von Cyanäthyl mit Salzsäure gebildet haben. Derselbe Fall wurde bei Zerstörung von Cyanisopropyl mit Salzsäure, wobei sich Dipropylamin bildet, wie weiter unten gezeigt werden wird, beobachtet. Vielleicht wird Herr Prof. Hofmann bei weiterer Untersuchung seiner neuen, mit den Nitrilen isomeren Cyanverbindungen diese Beobachtung bestätigen und erklären können.

das Destillat mit einer concentrirten Lösung von kohlensauren Kali geschüttelt, abgehoben, mit einer concentrirten Lösung von Chlorcalcium, dann mit wenig fein gepulvertem festem Chlorcalcium geschüttelt, mechanisch von letzterem getrennt, dann wiederholt mit kleinen Mengen Wasser geschüttelt und mit trockenem kohlensaurem Kali entwässert. Das erhaltene Propionitril ging vollständig bei 96-97° C. über und hatte einen angenehm ätherischen Geruch. Die Menge betrug 2650 Grm.

II. *Umwandlung des Propionitrils in Propionsäureanhydrid.*

Ich habe der bis jetzt üblichen Methode der Umwand lung der Nitrile mit kochender alkoholischer Kalilösung die Umwandlung mittelst Schwefelsäure vorgezogen. Erstens vermeidet man die Verunreinigung mit Alkohol und den Producten der Einwirkung von Kali auf Weingeist; dann ist aber auch die Einwirkung bei weitem kürzer und die Abscheidung der Säure leichter. Bei der Umwandlung mufs man genau die hier folgende Vorschrift einhalten, denn Propionitril und Schwefelsäure können explosionsartig auf einander einwirken. Man wendet gleiche Gewichtsmengen Nitril und englische Schwefelsäure an, welche man vor dem Vermischen im Verhältnifs von 7 Gewichtstheilen Schwefelsäure auf 3 Gewichtstheile Wasser verdünnt. Das Vermengen geschicht in kleinen Portionen, und ehe man gröfsere Mengen des Gemisches vereinigt, wartet man das Erkalten desselben ab. Man läfst nun das klare Gemenge beider Flüssigkeiten 12 Stunden stehen und erhitzt es dann 6 Stunden im Wasserbade mit rückfliefsendem Kühler, worauf sich zwei Schichten von einander trennen, deren untere nach einiger Zeit erstarrt. Die obere Schicht und die untere erstarrte werden beide in gleicher Weise, aber getrennt, auf propionsaures Natron und unzersetztes Nitril verarbeitet, und zwar zunächst

durch Destillation (der erstarrte Theil durch Destillation mit Wasser) von Schwefelsäure und schwefelsaurem Ammon, welche fast vollständig im Rückstand bleiben, getrennt. Das Destillat wird mit Natron schwach übersättigt, das unzersetzte Nitril abgeschieden und von neuem mit Schwefelsäure behandelt; im Ganzen mufste der Procefs dreimal wiederholt werden, bis das übrig bleibende Nitril unberücksichtigt gelassen werden konnte.

Die alkalische Lösung von Propionsäure wurde nun so lange unter kleinen Zusätzen von Aetznatron gekocht, bis kein Ammoniakgeruch mehr auftrat, mit Salzsäure eben neutralisirt und auf dem Wasserbade eingedampft. Dabei zeigte es sich, dafs das propionsaure Natron zwar ein sehr leicht lösliches und sogar zerfliefsliches Salz ist, welches aber aus hinlänglich concentrirten heifsen Lösungen beim Erkalten eben so leicht krystallisirt, wie essigsaures Natron. Da gewöhnlich angegeben wird, das aus Propionitril dargestellte propionsaure Natron sei mit essigsaurem Natron verunreinigt und letzteres könne leicht durch Krystallisation als das zuerst anschiefsende von dem nicht krystallisirenden propionsauren Natron getrennt werden, so befreite ich das zuerst auskrystallisirende Salz vollkommen von Mutterlauge, löste es nochmals für sich in heifsem Wasser, liefs krystallisiren und verwandelte diesen, von der ganzen Menge erhaltenen propionsauren Natrons schwerlöslichsten Theil in Silbersalz. Die Analyse dieses Salzes ergab folgende Resultate :

I. 0,7430 Grm. hinterliefsen 0,4470 Ag.

II. 0,3710 Grm. gaben 0,2690 CO_2 und 0,0980 HO.

III. 0,3810 Grm. gaben 0,2780 CO_2 und 0,0980 HO.

	gefunden			berechnet für
	I.	II.	III.	propions. Silber
Ag	60,16	—	—	59,66
C	—	19,67	19,70	19,88
H	—	2,88	2,79	2,76

welche somit das analysirte Salz als propionsaures Salz erscheinen lassen. Damit ist aber dargethan, dafs, wenn man Propionsäure in der hier beschriebenen Weise darstellt, dieselbe sogleich vollkommen rein erhalten wird, und dafs propionsaures Natron leichter krystallisirt, als allgemein angenommen wird. Es wurden circa 3 Kilogramme trockenes propionsaures Natron erhalten.

Ich habe die Darstellung von Anhydrid sowohl durch Einwirkung von Phosphorchlorür, als Phosphorchlorid und Phosphoroxychlorid auf trockenes propionsaures Natron versucht, dabei viel Material verloren und mich überzeugt, dafs keine dieser Methoden den Anforderungen entspricht und eine hinreichende Menge Anhydrid liefert. Es wurden im günstigsten Fall statt 67 Theilen reinen Anhydrids nur 23 Th. eines unreinen, bei 150 bis 160° C. siedenden Anhydrids erhalten, aus dem durch fractionirte Destillation gar kein reines Anhydrid erzielt werden kann, oder doch nur mit den gröfsten Verlusten, wenn man gröfsere Mengen des Rohproductes zur Verfügung hat.

Ich habe deshalb das Anhydrid durch Einwirkung von Chlorpropionyl auf propionsaures Natron darzustellen versucht und diese Methode als die vortheilhafteste kennen gelernt. Das Chlorpropionyl selbst wurde durch Einwirkung von Phosphorchlorür auf reine Propionsäure erhalten. Die letztere scheidet man am Besten durch Einwirkung von trockenem Salzsäuregas auf fein gepulvertes, vorher durch Schmelzen entwässertes propionsaures Natron ab, welche Methode die einzige ist, die gestattet, ohne Verlust die Säure sogleich rein und wasserfrei zu erhalten. Im Anfange mufs man beim Ueberleiten von Salzsäuregas die Retorte, in welcher sich das Salz befindet, gut kühlen, da starke Erhitzung eintritt. Findet bei weiterem Zuleiten von Salzsäuregas keine Erwärmung und Absorption mehr statt, so wird die Säure

vom gebildeten Kochsalz abdestillirt und leicht bei gelindem Erwärmen durch einen trockenen Luftstrom vollständig von Salzsäuregas befreit. Aus 1000 Grm. Salz erhält man so 752 Grm. Säure; die Rechnung verlangt 770 Grm. Bei der ersten Destillation schon, wobei die Säure bei 135° C. zu sieden anfing, gingen sogleich 680 Grm. vollständig zwischen 138 und 139° C. über, 30 Grm. blieben im Rückstand, der Rest war unter 138° C. übergegangen.

Bei nochmaliger Destillation ging die Säure fast vollständig unter einem Drucke von 0,745 Meter bei 139° C. über. Der corrigirte Siedepunkt für 0,760 Meter Druck berechnete sich zu 140°,5 C. und das spec. Gewicht betrug bei + 18° C. 0,992. Die Säure war frei von Salzsäure.

Das Chlorpropionyl wurde durch Einwirkung von Phosphorchlorür auf Propionsäure dargestellt, wobei die theoretische Menge beider Substanzen in Anwendung kam. Die Reaction verläuft bei gelindem Erhitzen im Wasserbade ziemlich regelmäfsig und in kurzer Zeit. Der Salzsäurestrom, welcher sich dabei entwickelt, entführt beträchtliche Mengen von Chlorpropionyl, welches äufserst flüchtig ist. Man thut deshalb gut, die Salzsäure in Kali oder Natronlauge zu leiten, um so das Säurechlorid wieder als Salz zu erhalten. Da es für die Reinheit und in Bezug auf die Ausbeute an Anhydrid nothwendig ist, dafs das Säurechlorid möglichst frei von Salzsäure sei, weil sonst bei Einwirkung des Chlorids auf propionsaures Natron neben Propionsäureanhydrid viel Propionsäure entsteht, von welcher ersteres durch Destillation kaum zu trennen ist, so mufs man das Kochen am aufwärts gerichteten Kühler längere Zeit fortsetzen, und auch durch das abdestillirte Säurechlorid trockene Luft leiten. Durch diese nicht zu umgehenden Operationen wird leider viel des flüchtigen Chlorids eingebüfst, so dafs man nur 46 pC. der theoretischen Menge erzielt. Dafür kann man aber das

verflüchtigte Chlorid leicht wieder als Säure gewinnen, wenn man, wie oben erwähnt, in Natron auffängt, eindampft und das Salzgemenge mit Salzsäure behandelt.

Das Säurechlorid wirkt unter Erwärmung auf das Salz ein. Letzteres war geschmolzen *) und fein pulverisirt. Nach der Einwirkung wurde noch längere Zeit am aufwärts gerichteten Kühler erhitzt, bis im Wasserbade keine Destillation mehr stattfand. Beispielsweise wurden aus 520 Grm. Chlorid und 660 Grm. Salz 705 Grm. rohes Anhydrid erhalten, während die Rechnung 750 Grm. reines verlangt.

Das reine Propionsäure-Anhydrid, welches durch fractionirte Destillation aus dem Rohproduct erhalten wurde, ist eine farblose, genau wie das Essigsäureanhydrid riechende Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,01 bei + 18° C., welche bei 164 bis 166° siedet.

Schliefslich erhielt ich auf dem hier angedeuteten Wege aus 2000 Grm. propionsaurem Natron 70 Grm. unreinen Anhydrids, welches unter 150° C. überging (diese Fraction enthielt viel Propionsäure), 150 Grm., welche bei 150 bis 160° C. übergingen, 400 Grm., welche bei 160 bis 164° übergingen, und endlich 350 Grm. bei 164 bis 166° siedendes reines Anhydrid.

III. *Umwandlung des Propionsäureanhydrids in normalen Propylalkohol.*

Die Umwandlung des Propionsäureanhydrids in Propylalkohol und die Abscheidung des letzteren geschah ganz in der Weise, wie ich es bei der Umwandlung von Essigsäureanhydrid in Aethylalkohol beschrieben. Ich wende auf je 20 Grm. Propionsäureanhydrid 300 Grm. eines 5 pC. Natrium enthaltenden Amalgams an. Es bildet sich bei weitem mehr

*) Geschmolzenes und dann erstarrtes propionsaures Natron ist äufserst wenig zerfliefslich an mäfsig trockener warmer Sommerluft.

eines öligen, stark riechenden, in Wasser unlöslichen, zwischen 100 und 300° C. siedenden Oeles, als bei der Reduction des Essigsäureanhydrids. Der rohe, mit Pottasche entwässerte Alkohol fängt bei 89° C. an zu sieden, und enthält noch von genanntem Oele beigemengt. Bei der ersten Destillation wurde nur das unter 110° C. Siedende aufgefangen, und dann durch fractionirte Destillation aus dem Salpeterbade und eine sechsmalige Destillation aus dem Wasserbade das höher Siedende möglichst zu entfernen gesucht. Der Alkohol, wie ich ihn bis jetzt aus dem bei 160 bis 164° C. siedenden Anhydrid erhalten, wobei die Ausbeute auf 100 Grm. Anhydrid 4 Grm. betrug, zeigt folgende Eigenschaften.

Normaler primärer Gährungspropylalkohol stellt eine farblose, äufserst schwach weingeistig riechende, nach allen Verhältnissen in Wasser lösliche, mit leuchtender Flamme brennende Flüssigkeit dar, welche bei 87 bis 94° C. siedet. Der Alkohol war mit trockenem kohlensaurem Kali und etwas Natrium entwässert vollkommen wasserfrei und seine Menge betrug 16 Grm. Ich halte diesen Alkohol noch nicht für ganz rein, sondern vermuthe, dafs der reine, welchen ich später aus einem reinen Aether abzuscheiden gedenke, nicht über 90° C. siedet, der Art, dafs zwischen den Homologen Methyl-, Aethyl- und Propylalkohol nahezu die gleiche Siedepunktsdifferenz von ungefähr 11° C. liegt. Die Untersuchung dieses Alkohols habe ich einstweilen nur darauf beschränkt, seine Verschiedenheit vom Isopropylalkohol festzustellen, welchen Beweis nachfolgende Angaben liefern.

Propyljodür. — Mittelst Jod und Phosphor aus dem Alkohol gewonnen, mit Wasser gewaschen und mit Wasser destillirt, mit wasserfreier Phosphorsäure entwässert, stellt es eine farblose, leicht bewegliche, dem Jodäthyl gleich riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,7012 bei + 21° C. dar, welche unter einem Drucke von

0,746 Meter bei + 101°,5 C. siedet. Der corrigirte Siedepunkt für 0,760 Meter Druck berechnet sich zu 102°,5 C. Dieses Jodür zeigt demnach nahezu denselben Siedepunkt, wie das zwei Atome Wasserstoff weniger enthaltende Jodallyl, und siedet circa 12° C. höher, als das isomere Isopropyljodür. Eine mit Salpetersäure und salpetersaurem Silber im geschlossenen Rohre ausgeführte Jodbestimmung ergab die Zusammensetzung des Propyljodürs.

0,6110 Grm. gaben 0,8425 JAg.

gefunden	berechnet für C_3H_7J
74,45 pC. J	74,70 pC. J.

Propylbromür. — Aus Alkohol und rauchender Bromwasserstoffsäure erhalten, stellt es eine farblose, in Wasser unlösliche und darin untersinkende Flüssigkeit dar, welche bei 68 bis 72° C. siedet. Da ich bis jetzt nur sehr wenig erhielt, werde ich die Eigenschaften später genauer angeben. So viel kann aber aus dieser Angabe für jetzt entnommen werden, dafs die Bromverbindung dieses Alkohols etwa 8 bis 9° C. höher siedet, wie das Isopropylbromür, und dafs dieses Bromür identisch ist mit dem kürzlich von R. Fittig*) aus Gährungsalkoholen erhaltenen Propylbromür.

Bei Oxydation mit Chromsäure tritt zunächst deutlicher Aldehydgeruch auf, und bei weitergehender Oxydation erhält man ohne Entwickelung von Kohlensäure „*Propionsäure*“, wodurch sich dieser Alkohol von Neuem vom Isopropylalkohol unterscheidet, und sich als „primärer Alkohol“ legitimirt.

Als ich zwei Grm. des Alkohols mit 8 Grm. saurem chromsaurem Kali und 10 Grm. Schwefelsäure der Destillation unterwarf, das Destillat mit Silberoxyd neutralisirte und zur Krystallisation brachte, erhielt ich eine reichliche Menge

*) Zeitschr. f. Chemie, elfter Jahrgang, IV. Bd., 2. Heft, S. 44.

Silbersalz, welches bei der Analyse die Zusammensetzung des propionsauren Silbers ergab.

0,1825 Grm. gaben 0,1085 Ag.

0,6665 Grm. gaben 0,4780 CO_2 und 0,1800 HO.

	gefunden		berechnet $C_3H_5AgO_2$
C	19,55	C	19,88
H	3,00	H	2,76
Ag	59,45	Ag	59,66.

Eine genauere Beschreibung des Gährungspropylalkohols und seiner Derivate werde ich später nachfolgen lassen.

Da vom Aethylalkohol ausgehend die Synthese der beiden theoretisch möglichen Tritylalkohole durchführbar ist, je nachdem man das Nitril der Propionsäure in Aminbase und Alkohol überführt, wobei secundärer Propylalkohol auftritt, oder das Anhydrid der Propionsäure zu Alkohol reducirt, wobei primärer Propylalkohol erhalten wird, so steht zu vermuthen, dafs man mit Anwendung dieser beiden Methoden, insofern aus Propylalkohol Buttersäure, aus Isopropylalkohol aber Isobuttersäure erhalten werden kann, aus diesen zwei isomeren Buttersäuren sämmtliche vier theoretisch mögliche Tetrylalkohole synthetisch wird darstellen können.

Die Fortsetzung der Untersuchung über den Aufbau der Fettalkohole aus ihren Anfangsgliedern wird die Lösung dieser Vermuthung sich zur Aufgabe machen; das Resultat des nachfolgenden Abschnitts ist die für die Fortsetzung dieser Untersuchung wichtige Erkenntnifs, dafs man bei den höheren Gliedern von den reinen, aus den Säuren dargestellten Nitrilen ausgehen mufs.

Lemberg, Juni 1868.

Achter Theil.

Versuche zur Umwandlung von Isopropylalkohol in Butylalkohol;

von *Alfred Siersch.*

Ich habe die früher, im fünften Theil dieser Untersuchungen, mit dem Aethylalkohol ausgeführten Umwandlungen nun auch mit dem Isopropylalkohol in der Hoffnung versucht, Butylalkohol zu erhalten, ohne indessen bis jetzt auf diesem Wege genügende Mengen des neuen Alkohols gewonnen zu haben. Ich will indessen diese Versuche hier beschreiben, da sie wenigstens feststellen, dafs Butylalkohol erhalten wird, und werde die Darstellung gröfserer Mengen zur genaueren Untersuchung später versuchen.

Es wurden zur Darstellung von Isobutyronitril 1000 Grm. aus Glycerin dargestelltes gereinigtes, bei 89 bis 90° C. siedendes Isopropyljodür mit 700 Grm. alkoholischem Cyankalium durch 36 Stunden gekocht, die erhaltene alkoholische Lösung des Nitrils möglichst von Aetherarten *) befreit und zur Zerstörung von neben Nitril entstandenem Isopropylcyanür mit Salzsäure destillirt, wobei in der That auch das salzsaure Salz einer organischen Base, auf welche ich später zurückkommen werde, zurückblieb.

---

*) Den früher von Morkownikow beschriebenen Aethylisopropyläther erhielt ich in reichlicher Menge beim Behandeln des festen krystallinischen, in dem Kühler gebildeten Ansatzes mit Wasser, wobei er sich als leichte Schichte absonderte. So erhalten und gereinigt ging er bei 53,5 bis 55° C. über. Die Analyse ergab :

0,255 Grm. lieferten 0,6360 CO_2 und 0,3170 HO.

	erhalten		berechnet
Є	68,0	Є	68,18
H	13,8	H	13,63.

Die so gereinigte alkoholische Lösung des Nitrils wurde in öfter beschriebener Weise mit Salzsäure und Zink behandelt, wobei ich indessen schliefslich nur 15 Grm. salmiakfreies salzsaures Salz der neuen Base erhielt.

Dieses in salpetrigsaures Salz und Alkohol umgewandelt, ergab einen nach dem Entwässern mit Pottasche bei 75 bis 78° C. siedenden, dicklichen, bei — 4° C. nicht festwerdenden, in Wasser nach allen Verhältnissen löslichen Alkohol, von angenehmem, an Isopropylalkohol erinnerndem Geruche. Die nachfolgende Analyse gab keine befriedigenden Resultate; der erhaltene Alkohol, wenn er überhaupt rein war, könnte als ein Hydrat $2(\Theta_4H_{10}\Theta) + H_2\Theta$ betrachtet werden.

Die Analyse ergab :

I.	0,1875 Grm.	gaben	0,3960 Kohlensäure	u.	0,2255 Wasser.
II.	0,1280 „	„	0,2700 „	„	0,1515 „
III.	0,1445 „	„	0,3045 „	„	0,1710 „

	berechnet	gefunden I.	II.	III.
Θ_8	57,8	57,60	57,52	57,50
H_{22}	13,2	13,12	13,15	13,14
Θ_3	28,9	—	—	—

Dafs die Substanz im Wesentlichen Butylalkohol darstellte, konnte durch Umwandlung in Jodür festgestellt werden; dieses, obgleich wohl auch nicht ganz rein, in geringer Menge erhalten, ging zwischen 90 und 100° C. über, enthielt aber Jod in Verhältnissen wie Butyljodür.

Die Analyse ergab :

I.	0,570 Grm.	lieferten	0,741 AgJ.
II.	0,381 „	„	0,492 AgJ.

	gefunden I.	II.	berechnet für Θ_4H_9J
J	70,0	69,9	69,0.

Ich werde diese Versuche mit reinem, aus Isobuttersäure dargestelltem Nitril in gröfserem Mafsstabe wiederholen.

Lemberg, am 1. Juli 1868.

Isopropyl- und Diisopropylamin;

von *Alfred Siersch.*

Ich erhielt das Gemenge beider Basen beim Destilliren des rohen, aus Jodisopropyl und Cyankalium dargestellten Isobuttersäurenitrils, welches isopropylcyanürhaltig war, mit Salzsäure.

Die aus dem salmiakfreien Salz abgeschiedenen Basen gingen bei 30 bis 90° C. über und konnten leicht durch fractionirte Destillation in das bei 31°,5 C. siedende Isopropylamin und in das bei 83°,5 C. siedende Diisopropylamin zerlegt werden.

Ich will beide Substanzen kurz beschreiben :

„Isopropylamin" stellt eine farblose, leicht bewegliche, brennbare Flüssigkeit von ammoniakalischem, etwas an Häringslake erinnernden Geruch dar und ist mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar. Es siedet unter 0,743 Meter Druck constant bei 31°,5 C. und besitzt bei + 18° C. ein spec. Gewicht von 0,690.

Durch alle diese Eigenschaften unterscheidet sich diese Base hinreichend von dem, von Mendius aus Propionitril erhaltenen Propylamin. Die Analyse ergab :

I.	0,1945 Grm.	Substanz	lieferten	0,4355 CO_2	und	0,2700 HO.
II.	0,1760	„	„	0,3926 „	„	0,2335 „
III.	0,1995	„	„	0,0469205 N.		
IV.	0,2230	„	„	0,0526915 N.		

	berechnet		gefunden			
	C_3H_9N		I.	II.	III.	IV.
C_3	61,00	C	61,01	60,84	—	—
H_9	15,30	H	15,40	15,60	—	—
N	23,70	N	—	—	23,52	23,62.

„Salzsaures Isopropylamin" ist ein sehr zerfliefsliches Salz, welches im Wasserbade kaum zur Trockne gebracht werden kann; krystallisirt in kleinen Nadeln.

„Salzsaures Isopropylamin-Platinchlorid" bildet schöne goldglänzende Schüppchen, in Wasser und Alkohol schwer löslich. Die Analyse ergab :

0,550 Grm. Substanz gaben 0,2095 Platin.

In Procenten gefunden 38,0 pC., während die Theorie 38,1 pC. verlangt.

Ich halte diese Base und ihre Derivate deshalb für Abkömmlinge des Isopropylalkohols, weil die aus Propionitril von Mendius erhaltene Base, wie Chapman und Thorp kürzlich zeigten, bei Oxydation Propionsäure liefert, und demnach das normale oder primäre Propyl enthält; aufserdem siedet das hier besprochene Propylamin niedriger als das aus Propionitril erhaltene, wodurch sich alle Isopropylderivate von den Propylderivaten unterscheiden. Ich habe das Isopropylamin nicht oxydirt, wohl aber in Alkohol umgewandelt, weil mir diese Verwendung richtiger schien. Der Alkohol ging bei 79,5 bis 80°,5 C. über und hatte bei + 18° C. ein spec. Gewicht von 0,803. In seinen Eigenschaften stimmte er mit dem Hydrat des Isopropylalkohols überein, und die Jodverbindung besafs alle Eigenschaften des Isopropyljodürs.

Ich lasse die Analysen hier folgen :

I. 0,1720 Grm. Alkohol gaben 0,3450 Kohlensäure u. 0,2050 Wasser.

II. 0,1280 „ „ „ 0,2550 „ „ 0,1535 „

	berechnet als	gefunden	
	$3(C_3H_8O) + H_2O$	I.	II.
C	54,54	54,4	54,3
H	13,13	13,2	13,3.

I. 0,3190 Grm. Jodür gaben 0,2470 Kohlensäure u. 0,1230 Wasser.

II. 0,5150 „ „ „ 0,7095 AgJ.

	berechnet	gefunden I.	gefunden II.
$Ɵ_3$	21,18	21,07	—
H_7	4,1	4,3	—
J	74,71	—	74,49.

„Diisopropylamin“ ist eine farblose wasserhelle Flüssigkeit, welche unter 0,743 Meter Druck bei 83,5 bis 84° C. siedet; das spec. Gewicht wurde bei + 22° C. zu 0,722 gefunden. Es ist in Wasser schwer löslich, leicht brennbar, und hat einen laugenhaften Geschmack und ammoniakalischen Geruch. Die Analyse ergab :

0,1820 Grm. Substanz lieferten 0,4735 CO_2 und 0,2450 HO.

	gefunden		berechnet
Ɵ	71,0	$Ɵ_6$	71,27
H	15,0	H_{15}	14,85
N	—	N	13,85.

Das salzsaure Diisopropylamin wurde als sehr zerfliefsliches, in kleinen Nadeln krystallisirendes Salz erhalten; seine Platinverbindung, die in schönen grofsen rothgelben Tafeln krystallisirt erhalten werden kann, ist in Wasser und Alkohol leicht, aber in Aetheralkohol schwer löslich.

Die Platinbestimmung ergab :

0,810 Grm. Salz gaben 0,2605 Platin.

	berechnet		gefunden
für $Ɵ_6H_{16}Cl_3Pt$: Pt	32,2	Pt	32,16.

Lemberg, am 1. Juli 1868.

Ueber das Kohlenoxysulfid;
von *M. Berthelot* *).

Das Kohlenoxysulfid ist ein von Than **) entdecktes neues Gas, welches erhalten wird durch die Einwirkung von Schwefelsäure, die mit ihrem gleichen Volum Wasser verdünnt ist, auf Schwefelcyankalium. Ich habe die Versuche Than's wiederholt, und freue mich, sie ganz und gar bestätigen zu können. Ich will hier einige neue Beobachtungen mittheilen, welche ich bei dieser Gelegenheit gemacht habe, und welche für die Analyse gasförmiger Körper von Nutzen sein können.

Wässeriges Kali absorbirt das Kohlenoxysulfid beträchtlich viel rascher als den mit Luft oder einem anderen Gase gemischten Schwefelkohlenstoffdampf ***), wenn gleich die Absorption immerhin nur ziemlich langsam vor sich geht.

Die Einwirkung des flüssigen Broms und die der concentrirten Schwefelsäure auf das Kohlenoxysulfid ist fast dieselbe wie die auf den Schwefelkohlenstoff. Mit absolutem Alkohol getränktes Aetzkali absorbirt den einen wie den anderen dieser Körper sehr rasch. Absoluter Alkohol und flüssige Kohlenwasserstoffe lösen sie in grofser Menge.

---

*) Bulletin de la société chimique de Paris IX, 6.

**) Diese Annalen Suppl.-Bd. V, 236.

***) Ein Gemische von Kohlensäure und Schwefelkohlenstoffdampf wird durch Kali sofort in eine Flüssigkeit übergeführt, indem die Kohlensäure absorbirt und Schwefelkohlenstoff in Folge der Wegnahme des Gases, welches ihn dampfförmig erhielt, verflüssigt wird. Aber wenn man dann in die graduirte Röhre, in welcher die Absorption vor sich ging, ein bekanntes Luftvolum bringt, so sieht man alsbald dieses Volum in Folge der wieder eintretenden Verflüchtigung des Schwefelkohlenstoffs sich beträchtlich vergröfsern. Das Kohlenoxysulfid zeigt Nichts Aehnliches.

Das Ammoniak im flüssigen Zustande oder als Gas giebt das geeignetste Reagens dafür ab, das Kohlenoxysulfid von dem Schwefelkohlenstoff bestimmt zu unterscheiden. Während der Schwefelkohlenstoffdampf nur sehr langsam auf das flüssige Ammoniak einwirkt, wird das Kohlenoxysulfid sofort absorbirt. Der mit Luft gemischte Schwefelkohlenstoffdampf kann mit dem Ammoniakgas mehrere Stunden lang in Berührung bleiben, ohne dafs erhebliche Einwirkung statt hat. Das Kohlenoxysulfid und das Ammoniakgas lassen hingegen, wenn mit einander gemischt, sofort einen schönen krystallinischen Körper sich bilden, welcher sich an den Wandungen der Glasröhre absetzt. Die Bildung dieses Körpers dauert noch allmälig fort; sie erfordert mehrere Stunden, um vollständig beendet zu sein. Dieser Körper bildet sich durch die Vereinigung von 2 Vol. Ammoniakgas und 1 Vol. Kohlenoxysulfid :

$$C_2O_2S_2 + 2\,NH_3 = C_2H_3NS_2O_2,\ NH_3.$$

Er ist carbaminsaures Ammoniak, in welchem 2 Aeq. Sauerstoff durch 2 Aeq. Schwefel ersetzt sind.

Die Theorie zeigt für diese Verbindung zwei bemerkenswerthe Reactionen an. Zieht man nämlich von der vorhergehenden Formel 2 Aeq. Wasser, H_2O_2, ab, so bleibt Schwefelcyanammonium :

$$C_2H_3NS_2O_2,\ NH_3 - H_2O_2 = C_2HNS_2,\ NH_3.$$

Wenn man hingegen 2 Aeq. Schwefelwasserstoff, H_2S_2, wegnimmt, so bleibt cyansaures Ammoniak, oder Harnstoff :

$$C_2H_3NS_2O_2,\ NH_3 - H_2S_2 = C_2H_4N_2O_2.$$

Ich habe diese beiden Reactionen zu realisiren gesucht. — Die erste Veränderung ist leicht zu erhalten. Man braucht nämlich die Verbindung $C_2H_3NS_2O_2$, NH_3 nur in Wasser zu lösen und die Lösung in einem zugeschmolzenen Rohre bei 100^0 zu erhalten, um Schwefelcyanammonium zu bekommen. —

Um die zweite Veränderung zu bewirken, habe ich die Lösung jener Verbindung bei sehr gelinder Wärme mit kohlensaurem Blei in Berührung gelassen. Die dann mit Schwefelwasserstoff behandelte Flüssigkeit wurde im Wasserbad eingedampft, der Rückstand mit wasserfreiem Alkohol ausgezogen und diese Lösung wiederum eingedampft. Dieser Rückstand ergab mir mit Salpetersäure, Oxalsäure, reinem oder mit Chlornatrium versetztem salpetersaurem Quecksilberoxyd u. a. die Reactionen des Harnstoffs. Die Menge des so zum Vorschein gebrachten Harnstoffs ist sehr klein.

Berichtigungen zu Band CXLVII.

S. 12 Zeile 3 von oben *lies* beide drei Methylatome *statt* beide Methylatome.

S. 294 Zeile 2 von oben *lies* mufste *statt* mufs.

S. 309 Zeile 8 von unten *lies* in siedendem Alkohol und Aether leicht, in kaltem Alkohol weniger löslich *statt* in siedendem Alkohol und Aether weniger löslich.

Ausgegeben den 14. November 1868.

ANNALEN
DER
CHEMIE UND PHARMACIE.

CXLVIII. Bandes drittes Heft.

Ueber das Auswaschen der Niederschläge;

von *R. Bunsen.*

(Hierzu Tafel III.)

Niederschläge werden entweder durch Filtration oder durch Decantation ausgewaschen, indem man den Theil der Flüssigkeit, welcher vom Niederschlage nicht mechanisch zurückgehalten wird, im ersteren Falle durch Abtropfen, im letzteren durch Abgiefsen entfernt und, nachdem die Fällung jedesmal im aufgegossenen Wasser möglichst gleichförmig suspendirt worden, dieses Aufgiefsen so lange wiederholt, bis die durch Auswaschung zu entfernenden Substanzen in der vom Niederschlage zurückgehaltenen Flüssigkeit auf einen als verschwindend klein zu vernachlässigenden Bruchtheil verringert sind.

Nennt man v das Volumen des in der Flüssigkeit zu Boden gesunkenen oder nach dem Abtropfen auf dem Filter zurückgebliebenen wasserdurchtränkten Niederschlags, V das beim Auswaschen jedesmal aufgegossene Wasservolumen, n die Anzahl der Aufgiefsungen und $\frac{1}{a}$ den Bruch, welcher angiebt, der wievielteste Theil der ursprünglich im wasserdurchtränkten Niederschlage enthaltenen Verunreinigung nach n Aufgiefsungen noch übrig geblieben ist, so hat man

1\. . . . . $\left(\frac{v}{v+V}\right)^n = \frac{1}{a}$

Ist ferner die Summe der zu n Aufgiefsungen verwandten Wasservolume W, also

2\. . . . . $nV = W$, so ist

$$\left(1 + \frac{W}{nv}\right)^n = a \text{ oder}$$

3\. . . . . $W = nv\left(\sqrt[n]{a} - 1\right)$.

Differenzirt man W nach n und setzt man die Differentialquotienten gleich 0, so ergiebt sich der Minimumwerth von W, wenn $n = \infty$

4\. . . . . $W = v \log. \text{nat. } a$.

Niederschläge, wie man sie bei chemischen Analysen erhält, wird man immer als hinlänglich ausgewaschen betrachten können, wenn die darin vorhandene Verunreinigung bis auf $^1/_{100000}$ beseitigt ist. Setzt man daher $a = 100000$ und $v = 1$, so ergiebt sich aus Gleichung 4. als Grenzwerth des gesammten Wasservolumens, mit welchem ein Niederschlag bis auf $^1/_{100000}$ seiner Verunreinigung ausgewaschen werden kann, das elf und einhalbfache Volumen von demjenigen, welches der Niederschlag in der Flüssigkeit, worin er sich befindet, einnimmt. Diesem Minimum des Waschwassers nähert man sich um so mehr, je gröfser die Zahl der Auswaschungen und je kleiner mithin die dabei jedesmal aufgegossene Wassermenge ist.

Da eine der erheblichsten Fehlerquellen bei analytischen Arbeiten entweder im unvollkommenen oder im zu lange fortgesetzten Auswaschen der Niederschläge liegt, so ist es von Wichtigkeit, sich jeden Augenblick von dem Fortgange der Auswaschung Rechenschaft geben zu können. Wendet man zu jedem Aufgufs dasselbe Flüssigkeitsvolumen an und schätzt man das Wievielfache die aufgegossene Flüssigkeit

von dem Volumen des darin zu Boden gesunkenen oder nach Abtropfung auf dem Filter zurückbleibenden Niederschlags beträgt, so findet man aus der nachstehenden, mit Hülfe der oben gegebenen Formeln berechneten Tabelle für diese in Columne I. verzeichneten Vielfachen $\frac{V}{v}$ in Columne II. die Anzahl der Aufgüsse, welche nöthig sind, um die Verunreinigung des Niederschlags bis auf $^1/_{100000}$, $^1/_{50000}$, $^1/_{20000}$, $^1/_{0000}$ zu verringern und in Col. III. das Gesammtvolumen des von sämmtlichen Aufgüssen herrührenden Waschwassers.

Auswaschung auf $\frac{1}{100000}$			Auswaschung auf $\frac{1}{50000}$			Auswaschung auf $\frac{1}{20000}$			Auswaschung auf $\frac{1}{10000}$		
I.	II.	III.	I.	II.	III.	I.	II.	III.	I.	II.	III.
$\frac{V}{v}$	n	W	$\frac{V}{v}$	n	W	$\frac{V}{v}$	n	W	$\frac{V}{v}$	n	W
0,5	28,4	14,2	0,5	26,7	13,3	0,5	24,4	12,2	0,5	22,7	11,4
1	16,6	16,6	1	15,6	15,6	1	14,3	14,8	1	13,3	13,3
2	10,5	21,0	2	9,8	19,7	2	9,0	18,0	2	8,4	16,8
3	8,3	24,9	3	7,8	23,4	3	7,1	21,4	3	6,6	19,9
4	7,1	28,6	4	6,7	26,9	4	6,1	24,6	4	5,7	22,9
5	6,4	32,1	5	6,0	30,2	5	5,5	27,6	5	5,1	25,7
6	5,9	35,5	6	5,6	33,4	6	5,1	30,5	6	4,7	28,4
7	5,5	38,8	7	5,2	36,4	7	4,8	33,3	7	4,4	31,0
8	5,2	42,0	8	4,9	39,4	8	4,5	36,1	8	4,2	33,5
9	5,0	45,0	9	4,7	42,3	9	4,3	38,7	9	4,0	36,0
10	4,8	48,0	10	4,5	45,1	10	4,1	41,3	10	3,8	38,4
11	4,6	51,0	11	4,4	47,9	11	4,0	43,8	11	3,7	40,8
12	4,5	53,9	12	4,2	50,6	12	3,9	46,3	12	3,6	43,1
13	4,4	56,4	13	4,1	53,3	13	3,8	48,8	13	3,5	45,4
14	4,2	59,4	14	4,0	55,8	14	3,7	51,1	14	3,4	47,5
15	4,2	62,3	15	3,9	58,5	15	3,6	53,6	15	3,3	49,8
16	4,1	65,0	16	3,8	61,1	16	3,5	56,0	16	3,3	53,0
17	4,0	67,8	17	3,7	63,6	17	3,4	58,3	17	3,2	54,2
18	3,9	70,4	18	3,7	66,1	18	3,4	60,5	18	3,1	56,3
19	3,8	74,3	19	3,6	68,6	19	3,3	62,8	19	3,1	58,4

Handelt es sich um Decantationen im Becherglase, so geschieht die Volumenschätzung des Niederschlags und der Flüssigkeit durch einen an das Glas gehaltenen Papierstreifen,

auf welchen man die Höhe des Niederschlags und der darüberstehenden Flüssigkeit anmerkt. Wird der Papierstreifen so zusammengelegt, dafs jede einzelne Einfalzung die auf den Streifen angemerkte Höhe des Niederschlags hat, so giebt die Zahl der Einfalzungen weniger 1 das Argument in Columne I. für die Zahl der vorzunehmenden Auswaschungen in Columne II. Bei Auswaschungen im Trichter wendet man Filter an, deren Inhalt ein für allemal mit der Burette ausgemessen und neben dem Aschengehalt der Filter notirt ist. Hat man den Niederschlag auf's Filter gebracht und abtropfen lassen, so mifst man mit einer kleinen graduirten Spritzflasche die zur Anfüllung des den Niederschlag enthaltenden Filters nöthige Wassermenge $\mathfrak{v}$. Betrug der Inhalt des leeren Filters $\mathfrak{V}$, so giebt $\frac{\mathfrak{v}}{\mathfrak{V} - \mathfrak{v}} = \frac{V}{v}$ in Columne I. das Argument für die in Columne II. angegebene Anzahl der zur geforderten Auswaschung nöthigen Aufgüsse.

Ich ziehe den Gebrauch dieser Tabelle der üblichen Prüfung des Waschwassers durch Verdampfen auf einem Platinblech bei weitem vor, da diese letztere Prüfung nur bei fast ganz unlöslichen Fällungen ein untrügliches Kennzeichen der vollendeten Auswaschung gewährt, bei etwas löslicheren aber illusorisch ist.

Die auf das Filtriren bei dem bisherigen Verfahren zu verwendende Zeit ist eine so lange, und die dazu nöthige Menge der Waschwasser eine so grofse, dafs sich das Bedürfnifs einer Vereinfachung dieser bei analytischen Arbeiten immerwährend wiederkehrenden Operation im hohen Grade fühlbar macht. Folgende Methode, welche sich nicht auf eine Verdünnung, sondern auf eine Verdrängung der die zu beseitigenden Stoffe enthaltenden Lösung stützt, scheint mir alle Bedingungen in sich zu vereinigen, diesem Bedürfnisse abzuhelfen.

Die Schnelligkeit des Filtrirens hängt unter übrigens gleichen Umständen von der Differenz ab, welche zwischen den Drucken an der unteren und oberen Fläche der filtrirenden Flüssigkeit herrscht. Besteht das Filter aus einer sehr festen Substanz, deren Poren durch Druck und andere Einflüsse nicht verändert werden, so ist das Volumen der in der Zeiteinheit durchfiltrirten Flüssigkeit jener Druckdifferenz nahezu proportional, wie die folgenden Versuche mit reinem Wasser und einem Filter zeigen, das aus einer dünnen Platte von künstlichem Bimsstein hergestellt war. Der Trichter, welcher die luftdicht eingesetzte Bimsteinplatte enthielt, bestand aus einem graduirten cylindrischen Glasgefäfs, dessen Stiel durch einen luftdicht schliefsenden Caoutchoucpfropf in einen grofsen dickwandigen Glaskolben mündete. In diesem Glaskolben wurden durch Luftverdünnung nach einem Verfahren, auf das ich bei einer anderen Gelegenheit zurückkommen werde, die constanten, in Quecksilberhöhe gemessenen Druckdifferenzen p hergestellt und für jedes p die Zeit t in Secunden beobachtet, welches ein gleiches Volumen Wasser zur Filtration erforderte. Der Versuch gab :

I.

p	t	pt
0^{m},179	19,7″	15,6
0^{m},190	81,0″	14,9
0^{m},282	52,9″	15,4
0^{m},472	83,0″	16,4.

Bei Filtrationen, wie sie nach dem bisher üblichen Verfahren bei analytischen Arbeiten vorkommen, pflegt p durchschnittlich nicht mehr als 0^{m},004 bis 0^{m},008 zu betragen. Man kann aus der Kleinheit dieser der Schnelligkeit des Filtrirens proportionalen Druckdifferenz ermessen, welche Vortheile es mit sich bringen würde, wenn es gelänge, diese Druckdifferenz in einfacher und praktisch leicht ausführbarer Weise bis zu *einer* Atmosphäre, also bis auf

das Ein- bis Zweihundertfache zu steigern, ohne Gefahr zu laufen, die Papierfilter, die sich bei der chemischen Analyse nicht entbehren lassen, zu zerreifsen. Die Lösung dieser Aufgabe gelingt sehr einfach und leicht, indem man die gewöhnlichen Glastrichter so einrichtet, dafs das Filter der Trichterwandung bis in die äufserste Spitze des Trichterconus hinein vollkommen anliegend gemacht werden kann. Man wählt zu diesem Zwecke einen Glastrichter aus, dessen in einem Winkel von 60 oder nahezu 60 Grad geneigte Wandflächen frei von Unebenheiten und Ausbauchungen sind, und bringt in denselben einen zweiten, äufserst dünnwandigen Platintrichter, dessen Wände auf das Genaueste dieselbe Neigung besitzen, wie der Glastrichter. Ein gewöhnliches Papierfilter, welches man sorgfältig in üblicher Weise dergestalt in diesen Trichter gebracht hat, dafs es nach der Benetzung der Wandflächen überall anliegt, ohne Luftblasen unter dem Papier zu zeigen, trägt, wenn es mit Flüssigkeit gefüllt ist, den Druck einer, selbst mehrerer Atmosphären, ohne jemals zu zerreifsen.

Den kleinen Platintrichter fertigt man sich leicht aus einem dünnen Platinblech auf folgende Weise : Man lackt in den sorgfältig ausgewählten Glastrichter ein *den Wänden genau anliegendes* Filter von Schreibpapier an seinem oberen Rande mit einigen Siegellacktropfen fest, durchtränkt dasselbe mit Oel und giefst es mit Gypsbrei, in den, so lange er noch flüssig ist, eine kleine Handhabe gesteckt wird, aus. Nach einigen Stunden läfst sich der von dem geölten Papier umgebene, dem Trichter genau entsprechende Gypsconus an der Handhabe herausnehmen. Derselbe wird nun mit seiner abermals aufsen geölten Papierhülle in ein 4 bis 5 Centimeter hohes, mit Gypsbrei ausgefülltes Tiegelchen gesteckt, nach dem Erhärten des Gypsbreies wieder entfernt und alles den Gypsgüssen anhängende Papier abgenommen und nöthigen-

falls durch Abreiben mit dem Finger beseitigt. Man erhält auf diese Weise einen massiven Conus und einen Hohlconus, die genau in einander passen und dem Neigungswinkel der Wände des Glastrichters auf das Vollkommenste entsprechen. Fig. 1 (Taf. III) stellt diese Gypsabgüsse dar. Um mit Hülfe derselben das Platintrichterchen anzufertigen, schneidet man das Fig. 2 in natürlicher Gröſse abgebildete Stück Platinblech, von dem 1 Quadratcentimeter ungefähr 0,154 Grm. wiegt, aus und macht mit der Scheere vom Centrum a aus senkrecht auf die Sehne cd den Einschnitt ab. Nachdem das Platinblech durch Ausglühen in einer Lampenflamme weich gemacht, legt man den massiven Gypsconus so an dasselbe, daſs dessen Spitze sich bei a befindet, drückt den Lappen abd der Gypsfläche genau an und wickelt den übrigen Theil des Platinblechs so dicht als möglich anschlieſsend ebenfalls um den Conus. Man vollendet die richtige Form, indem man das Trichterchen nach dem abermaligen Ausglühen dem Gypsconus wieder mit der Hand anschmiegt und diesen mit dem darauf steckenden Platintrichter in den Hohlconus unter festem Andrücken eindreht.

Der Platintrichter, welcher in seiner Spitze keine Licht durchlassende Oeffnung zeigen darf, besitzt schon ohne alle Löthung eine solche Festigkeit, daſs man ihn unmittelbar zu allen Zwecken benutzen kann. Von noch gröſserer Festigkeit erhält man ihn, wenn man das übereinanderliegende Platinblech an einer einzigen Stelle des Randes mit einem Körnchen Gold und Borax aneinander löthet. Hat sich die Gestalt dabei etwas verändert, so stellt man sie durch nochmaliges Eindrehen des Trichterchens in die Gypsform wieder her. Beim Gebrauch wird der Platintrichter in die Spitze des Glastrichters gebracht, das Papierfilter ganz in gewöhnlicher Weise trocken eingesetzt, nach dem Befeuchten durch Andrücken mit dem Finger von Luftblasen befreit und zum

vollständigen Anliegen gebracht. Die so eingesetzten Filter ertragen, wenn man sie mit einer Flüssigkeit gefüllt hat, den vollen Druck einer ganzen Atmosphäre, ohne jemals zu zerreifsen, und der Zwischenraum, welchen die dicht übereinander liegenden Wände des Platintrichterchens lassen, reicht vollkommen hin, einem kräftigen continuirlichen Wasserstrahl Durchgang zu gestatten.

Um Druckdifferenzen bis zu einer Atmosphäre erzeugen zu können filtrirt man nicht im Becherglase, sondern in starkwandigen Glaskolben *), die mit einem doppelt durchbohrten Caoutchoucpfropf verschlossen werden. In die eine Durchbohrung Fig. 3 wird der Trichter 5 *bis 8 Centimeter tief* mit seinem Stiel eingesenkt, von der anderen geht ein ebenfalls luftdicht *unmittelbar unter dem Pfropfen mündendes*, auf beiden Seiten offenes Glasrohr aus, auf welches man zur Herstellung der Druckdifferenz den Schlauch der gleich zu beschreibenden Wasserluftpumpe Fig. 4 steckt. Die Filtrirkolben stellt man in den Becher von Blech oder Porcellan Fig. 3, dessen conische Verengung innen mit drei dicken abwärts laufenden Tuchlappen oder Caoutchoucstreifen beklebt ist. Diese Aufstellung hat vor jeder anderen Haltervorrichtung den Vorzug, dafs in ein und denselben Becher verschieden grofse Kolben von 0,5 bis 2,5 Liter Inhalt gleich feststehen; dafs man durch Auflegen eines Tuches auf die Bechermündung vor den Folgen von Explosionen, welche durch unkundige und nachlässige Handhabung des Apparates entstehen könnten, geschützt bleibt.

Um die Druckdifferenz zum Filtriren hervorzubringen, kann man sich keiner der gebräuchlichen Luftpumpen, nament-

---

*) Diese Filtrirkolben müssen bedeutend dickwandiger sein, als die gewöhnlichen Kochkolben, um vor dem Zerbrechen durch Luftdruck gesichert zu sein.

lich nicht der Quecksilberluftpumpe bedienen, da in den zu filtrirenden Flüssigkeiten nicht selten Chlor, schweflige Säure, Schwefelwasserstoff und andere Substanzen enthalten sind, welche die aus Metall bestehenden Theile des Apparates zerstören würden. Ich wende daher eine nach dem Principe der Sprengel'schen Quecksilberluftpumpe construirte gläserne Wasserluftpumpe an, die, wie ich glaube, für alle chemischen Zwecke jedem anderen Luftverdünnungsapparate vorzuziehen ist, in so weit es genügt, die Verdünnungen nicht weiter als bis auf 6 bis 12 Millimeter Quecksilberdruck zu treiben. Taf. III, Fig. 4 zeigt die Einrichtung dieser Pumpe: Durch Oeffnen des Quetschhahns a gelangt das Wasser der Wasserleitung l in das erweiterte Glasgefäfs b und fliefst durch das 8 Millimeter weite Bleirohr c ab. Dieses Bleirohr ist bis auf den Boden eines 30 bis 40 Fufs entfernten, auf dem Hofe des Laboratoriums befindlichen 36 Fufs tiefen Senklochs geleitet. Das in das Gefäfs b luftdicht eingeschmolzene Rohr d reicht bis in das untere Ende des weiteren Rohres b und hat unten eine feine Oeffnung. Die obere Fortsetzung des Rohres d hat bei d_1 ein Seitenrohr, an dem sich das Quecksilbermanometer befindet und ist bei d_2 mit einem dickwandigen engen Caoutchoucrohr versehen, das man mit dem Gefäfse, welches luftleer gemacht werden soll, durch Aufstecken auf das verjüngt zulaufende Rohr k verbindet. Zwischen der Luftpumpe und dem luftleer zu machenden Gefäfse befindet sich der kleine gläserne Behälter f eingeschaltet, um darin, wenn man heifses Wasser zum Auswaschen benutzt, mit übergehende Wasserdämpfe zurückzuhalten. Alle am Apparate befindlichen Caoutchoucverbindungen bestehen aus *sehr* dickwandigen Röhren mit nur grashalmdicken Oeffnungen. Die ganze Vorrichtung ist auf ein in der Wand befestigtes Brett so angeschraubt, dafs zwischen je zwei Caoutchoucverbindungen niemals mehr als

eine Anschraubung stattfindet, um zu verhindern, dafs die Glasröhren durch Verziehen des Brettes sich spannen und in Folge dessen zerbrechen. Läfst man das Wasser der Wasserleitung durch Oeffnen des Quetschhahns a bei c abfliefsen, so saugt die mehr als 30 Fufs hohe hängend abfliefsende Wassersäule die Luft aus der freien von Wasser umgebenen Oeffnung des Rohres d auf und führt sie in Form eines Strahls von Luftblasen mit sich fort. Bei voller Geschwindigkeit des Wasserabflusses gelingt es selbst durch eine 40 Fufs lange Wassersäule nicht, eine erhebliche Luftverdünnung zu erzeugen, weil die mit der Geschwindigkeit in einer raschen Progression wachsende Reibung, welche das Wasser an den Wänden des Bleirohres erleidet, gleich einem Gegendrucke wirkt. Es ist daher noch ein zweiter Quetschhahn bei g angebracht, mit dem man den Wasserzuflufs ein für allemal so regulirt, dafs diese Reibung durch langsameren Abflufs des Wassers hinlänglich verringert ist, um bei völliger Oeffnung des Hahnes a das Maximum der Luftverdünnung zu gestatten. Ein solcher ein für allemal mittelst des Hahnes g gut regulirter Apparat pumpt in verhältnifsmäfsig sehr kurzer Zeit beliebig grofse Gefäfse genau bis zu dem Quecksilberdruck aus, welcher derjenigen Wasserdampftension gleich ist, die der Temperatur des in der Wasserleitung befindlichen Wassers entspricht. Dieser Druck beträgt bei den in meinem Laboratorium befindlichen, zum Filtriren benutzten sechs Luftpumpen nicht mehr als ungefähr 7 Millimeter im Winter und 10 Millimeter im Sommer. Die Filtration geschieht auf folgende Weise. Der in dem Becher stehende Glaskolben Fig. 3 wird durch Aufstecken des Schlauches h auf das etwas zugespitzte Rohr k mit der Luftpumpe verbunden, nachdem man zuvor den Hahn a geöffnet und das vollkommen an der Trichterwandung anliegende befeuchtete Filter mit Flüssigkeit gefüllt hat. Die über dem Niederschlage befindliche,

aus dem Becherglase wie gewöhnlich zuerst aufgegossene klare Flüssigkeit läuft schon nach wenigen Augenblicken in einen continuirlichen Strahl ab, so schnell oft, dafs man mit dem Nachgiefsen zu eilen hat, um das Filter stets vollgefüllt zu erhalten, was so viel als möglich geschehen mufs. Ist die Fällung übergespült, so geht der Wasserstrahl nach und nach in einen Tropfenstrahl über, während das Manometer allmälig nicht selten bis zu einem ganzen Atmosphärendruck steigt. Man kann das Filter, und diefs ist selbst zu empfehlen, bis auf ein Millimeter unter den Rand mit Niederschlag anfüllen; letzterer wird sehr bald durch den hohen bei der Filtration wirkenden Druck zu einer dünnen Lage zusammengeprefst und dabei von Sprüngen durchzogen. Sobald die Flüssigkeit abgetropft ist und die ersten Spuren der Sprünge sichtbar werden, ist der Niederschlag so fest an das Filterpapier angesogen, dafs er von vorsichtig zugegossenem Wasser nicht mehr aufgerührt wird. Die Auswaschungen vollführt man dadurch, dafs man die Trichter bis ein Centimeter hoch *über* den Filterrand mit vorsichtig von der Seite zugegossenem Wasser anfüllt, wozu man sich keiner Spritzflaschen, sondern eines kleinen Gefäfses mit offenem Ausgufs bedient. Ist die Auswaschung nach einer bis vier solcher Auffüllungen und die Abtropfung nach einigen Minuten vollendet, so läfst sich das in Folge der Auspressung unter hohem Druck schon halbtrockene Filter sogleich aus dem Trichter nehmen und ohne weiteres Trocknen mit dem darauf befindlichen Niederschlage im Tiegel glühen, wenn man dabei die weiter unten angegebenen Vorsichtsmafsregeln beobachtet.

Wären Papierfilter mit den darauf befindlichen Niederschlägen in Beziehung auf Porosität so unveränderlich, wie ein Bimssteinfilter, so würde den oben mitgetheilten Versuchen zufolge nach dem alten Filtrirverfahren einerseits und nach

dem neuen andererseits die zum Filtriren nöthige Zeit sich umgekehrt verhalten, wie die in beiden Fällen in Betracht kommenden Druckdifferenzen, also für den Fall, dafs man mit vollem Druck der Wasserluftpumpe arbeitet, etwa wie 740 zu 6, d. h. ein Niederschlag, dessen Auswaschung nach dem alten Verfahren eine Stunde Zeit erforderte, würde in höchstens 30 Secunden ausgewaschen sein. Hat man auf Bimssteinfiltern, wie sie weiter unten beschrieben werden sollen, Krystalle von Mutterlauge zu befreien, also z. B. krystallisirte Chromsäure mit concentrirter Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure auszuwaschen, so nimmt in der That das Filtriren kaum eine längere Zeit in Anspruch, als man zum langsamen Uebergiefsen von Füssigkeiten aus einem Gefäfs in das andere nöthig hat.

Bei Papierfiltern und Niederschlägen, welche die Filterporen verstopfen, läfst sich eine so ungewöhnliche Beschleunigung nicht mehr erwarten. Welche Ersparung an Zeit und Arbeit aber selbst dann noch unter den allerungünstigsten Umständen erreicht wird, mag folgendes Beispiel zeigen, zu dem ich den Niederschlag des Chromoxydhydrats gewählt habe, weil er zu denen gehört, welche sich am schwierigsten auswaschen lassen. Die zu den Versuchen benutzten, durch Behandeln von reinem chromsaurem Kali mit rauchender Salzsäure dargestellten Chromchloridlösungen wurden unter den bekannten Vorsichtsmafsregeln mit Ammoniak gefällt und waren sämmtlich in einem Mefsgefäfs auf die Weise abgemessen, dafs ihr Gehalt an Chromoxyd bis auf eine Unsicherheit von höchstens 0,0001 Grm. verbürgt war. Das Flüssigkeitsvolumen, die Menge des zur Fällung verwandten Ammoniaks, die Zeit des Kochens und Absetzens, die Neigung der Trichterwände und die Gröfse des Filters war bei allen Versuchen genau dieselbe. Sämmtliche Niederschläge wurden mit kochendem Wasser ausgewaschen, nach der Filter-

verbrennung noch einige Minuten mit der Glasbläserlampe erhitzt, der Platintiegel durch eine gleich schwere Platinmasse bei der Wägung tarirt und die Ruhelage des Wagebalkens durch Schwingungen bestimmt.

Zunächst wurde versucht einen der Niederschläge auf gewöhnliche Weise zu filtriren. $\frac{V}{v}$ war gleich 2 und daher nach der Tabelle 8,4 Aufgüsse erforderlich, um eine Auswachsung bis auf $\frac{1}{10000}$ zu erhalten. Es ergaben sich folgende Zeiten.

Ueberspülen aus dem Becherglase und Abtropfenlassen	40′
Erster Aufgufs und Ablauf	48′
Zweiter Aufgufs und Ablauf	70′
Dritter Aufgufs und Ablauf	80′
Gesammtzeit des Auswaschens . .	238′.

Der Versuch mufste schon bei dieser dritten Auswaschung aufgegeben werden, da die Flüssigkeit anfing trübe durchs Filter zu laufen. Ein zweiter Versuch mifslang aus demselben Grunde.

Es wurde darauf eine Auswaschung mit Decantation durch ein Filter versucht. Das Volumen des jedesmal aufgegossenen Wassers betrug das siebenfache Volumen des Niederschlags, der 30 Cubikcentimeter in der Flüssigkeit nach dem Absetzen einnahm. $\frac{V}{v}$ war daher 7 und die nöthige Zahl der Auswaschungen, um die Verunreinigungen auf $\frac{1}{50000}$ herabzubringen, 5,2. Die Zeiten waren folgende :

II.

Erster Aufgufs abgesetzt und abfiltrirt . .	15′
Zweiter Aufgufs abgesetzt und abfiltrirt .	12′
Dritter Aufgufs abgesetzt und abfiltrirt . .	18′
Vierter Aufgufs abgesetzt und abfiltrirt .	15′
Fünfter Aufgufs abgesetzt und abfiltrirt .	18′
Ueberspülen aus dem Becherglase . .	30′
Gesammtzeit des Auswaschens . .	108′.
Gewicht des Niederschlags	0,2458 Grm.
Menge des Waschwassers n V	1050 CC.

III.

Bei Wiederholung des Versuchs mit siebenmaliger Auswaschung unter sonst gleichen Umständen ergab sich :

Gesammtzeit des Auswaschens . .	140′
Gewicht des Niederschlags . . .	0,2452 Grm.
Waschwasser	1200 CC.

IV.

Eine zehnmalige Auswaschung ergab :

Gesammtzeit der Auswaschung . .	180′
Gewicht des Niederschlags . . .	0,2443 Grm.
Waschwasser	1750 CC.

Die Filtration mit Platinconus und Wasserluftpumpe lieferte dagegen folgendes Ergebnifs :

V.

Ueberspülen aus dem Becherglase mit 17 CC. Wasser und Abtropfenlassen . .	6′
Erster Aufgufs mit 25 CC. Wasser . .	2′
Zweiter Aufgufs mit 25 CC. Wasser . .	3′
Dritter Aufgufs mit 25 CC. Wasser . .	2′
Vierter Aufgufs mit 25 CC. Wasser . .	2′
Fünfter Aufgufs mit 25 CC. Wasser . .	2′
Niederschlag trocken gesogen . . .	2′
Gesammtzeit des Auswaschens .	19′
Gewicht des Niederschlags . . .	0,2435 Grm.
Menge des Waschwassers	142 CC.
Manometer stieg auf	0^{m},576 Quecksilberdruck.

VI.

Ueberspülen aus dem Becherglase mit 18 CC. Wasser und Abtropfenlassen .	8′
Erster Aufgufs mit 25 CC. Wasser . .	4′
Zweiter Aufgufs mit 25 CC. Wasser . .	5′
Dritter Aufgufs mit 25 CC. Wasser . .	5′
Vierter Aufgufs mit 25 CC. Wasser . .	5′
Niederschlag trocken gesogen . . .	1′
Gesammtzeit des Auswaschens .	28′

Gewicht des Niederschlags . .	0,2434 Grm.
Menge des Waschwassers	118 CC.
Manometer stieg auf	0^m,600 Quecksilberdruck.

VII.

Ueberspülen mit 20 CC. Wasser und Ablaufenlassen	4′
Erster Aufgufs mit 25 CC. Wasser . .	3′
Zweiter Aufgufs mit 25 CC. Wasser . .	3′
Dritter Aufgufs mit 25 CC. Wasser . .	3′
Niederschlag trocken gesogen . . .	3′
Gesammtzeit des Auswaschens .	16′
Gewicht des Niederschlags . .	0,2432 Grm.
Menge des Waschwassers	95 CC.
Manometer stieg auf	0^m,584 Quecksilberdruck.

VIII.

Ueberspülen mit 25 CC. Wasser und Ablaufenlassen	8′
Erster Aufgufs mit 25 CC. Wasser . .	5′
Zweiter Aufgufs mit 25 CC. Wasser . .	5′
Niederschlag trocken gesogen . . .	3′
Gesammtzeit des Auswaschens .	21′
Gewicht des Niederschlags . . .	0,2435 Grm.
Menge des Waschwassers	72 CC.
Manometer stieg auf	0^m,593 Quecksilberdruck.

IX.

Ueberspülen mit 15 CC. Wasser und Ablaufenlassen	7′
Einziger Aufgufs	3′
Niederschlag trocken gesogen . . .	2′
Gesammtzeit des Auswaschens .	12′
Gewicht des Niederschlags . . .	0,2439 Grm.
Menge des Waschwassers	41 CC.
Manometer stieg auf	0^m,572 Quecksilberdruck.

X.

Ueberspülen mit 13 CC. Wasser und Ablaufenlassen	5′
Einziger Aufgufs mit 26 CC. Wasser . .	8′
Niederschlag trocken gesogen	1′
Gesammtzeit des Auswaschens .	14′
Gewicht des Niederschlags . . .	0,2439 Grm.
Menge des Waschwassers	39 CC.
Manometer stieg auf	0^m,530 Quecksilberdruck.

Durch Auswaschen mittelst Decantation nach dem gewöhnlichen Verfahren wurde mithin an Chromoxyd gefunden :

II. 0,2458 Grm. durch 5 maliges Aufgiefsen auf $\frac{1}{50000}$ ausgewaschen.

III. 0,2452 Grm. durch 7 maliges Aufgiefsen auf $\frac{1}{200000}$ ausgewaschen.

IV. 0,2443 Grm. d. 10 maliges Aufgiefsen auf $\frac{1}{100000000}$ ausgewaschen.

0,2451 Grm. im Mittel.

Durch Auswaschen mittelst der Wasserluftpumpe :

V. 0,2435 Grm. durch 5 maliges Aufgiefsen ausgewaschen.
VI. 0,2434 Grm. durch 4 maliges Aufgiefsen ausgewaschen.
VII. 0,2432 Grm. durch 3 maliges Aufgiefsen ausgewaschen.
VIII. 0,2435 Grm. durch 2 maliges Aufgiefsen ausgewaschen.
IX. 0,2439 Grm. durch 1 maliges Aufgiefsen ausgewaschen.
X. 0,2439 Grm. durch 1 maliges Aufgiefsen ausgewaschen.

0,2436 Grm. im Mittel.

Die Auswaschungen mit der Wasserluftpumpe gaben als wahrscheinlichsten Werth des in den Lösungen enthaltenen Chromoxyds 0,2435 Grm.; die Auswaschungen nach dem alten Verfahren durch Decantation den etwas höheren 0,2451 Grm. Dieser Ueberschufs von 1,5 Milligramm zeigt, dafs die Adhäsion der Salzlösung am Niederschlage und am Filterpapier, nach dem neuen Verfahren des Verdrängens und Auspressens, bei höherem Druck besser überwunden wird, als bei dem bisher üblichen Auswaschen durch blofse Verdünnung, und dafs mithin das neue Verfahren ein vollständigeres Auswaschen

bewirkt, als das alte. Das alte Verfahren der Decantation erfordert bei einer Auswaschung bis auf $^{1}/_{50000}$ 108 Minuten und 1050 CC. Waschwasser, das neue dagegen nur 12 bis 14 Minuten und dabei nicht mehr als 39 bis 41 CC. Waschwasser.

Wollte man einen wie gewöhnlich filtrirten Niederschlag unmittelbar nach der Abtropfung sogleich im Platintiegel erhitzen, so würde ein Verspritzen desselben unvermeidlich sein. Man hat sich daher bisher genöthigt gesehen, die Filter mit der darin befindlichen Substanz vor der Behandlung im Platintiegel zu trocknen. Bei Chromoxydhydrat, dessen Menge 0,2436 Grm. wasserfreiem Chromoxyd entspricht, beträgt die Zeit dieses Trocknens, selbst wenn man die Erhitzung im Wasserbade bei 100° C. bewirkt, nicht weniger als 5 Stunden; dabei ist das Uebertragen des trockenen Niederschlags in den Platintiegel, das Veraschen des Filters und das allmälige Anwärmen und Glühen höchst mühsam, zeitraubend und lästig. Alle diese Weitläufigkeiten fallen bei der Filtration unter hohem Druck hinweg. Die Niederschläge befinden sich nach ein bis fünf Minuten langem Verweilen auf dem Filter sogleich in einem solchen Zustande der Trockenheit, wie er sonst nur durch sechs- bis achtstündiges Erwärmen in einem Trockenraum herbeigeführt wird und können sogleich mit dem Filter im Platin- oder Porcellantiegel ohne alle Gefahr des Verspritzens geglüht werden, wobei sich die auffallende aber leicht erklärliche Erscheinung zeigt, dafs die Verbrennung des Papiers ohne Flamme, ohne Rauch und ohne Funkensprühen erfolgt, wenn man auf folgende Weise verfährt : die nicht mit dem Niederschlage in Berührung gekommene Hälfte des Filters wird um den in der anderen Hälfte befindlichen Niederschlag in der Art fest herumgewickelt, dafs der Niederschlag von einer vier- bis sechsfachen Lage reinen Papiers umgeben ist. Man bringt denselben in den schräg über der Lampe auf dem Drahtdreifufs

liegenden Platin- oder Porcellantiegel, drückt ihn mit dem Finger etwas auf der Tiegelfläche an, lehnt den Deckel in bekannter Weise schräg an den Tiegelrand und beginnt die Erhitzung, wo der Deckel den Rand des offenen Tiegels berührt. Ob die Flamme richtige Gröfse und Stellung hat, erkennt man daran, dafs die Verkohlung des Filters ruhig ohne Flamme und namhafte Rauchbildung vor sich geht. Schreitet die Verkohlung nur noch langsam oder gar nicht mehr fort, so rückt man die Flamme ein wenig nach dem Boden des Tiegels hin. Ist der Niederschlag nach einiger Zeit nur noch von einer Kohlenhülle umgeben, welche genau die Gestalt des ursprünglichen Filters, nur im verkleinerten Mafsstabe, beibehält, so bringt man den ganzen vom Niederschlage eingenommenen Theil des stets offen erhaltenen Tiegels zum starken Glühen, bis auch die Kohlenhülle verbrannt und in eine weifse Aschenhülle verwandelt ist. Diese Verbrennungen gehen so ruhig vor sich, dafs die den Niederschlag umhüllende Asche noch genau bis auf die kleinsten Falten die ursprüngliche Gestalt des Papierfilters besitzt. Zeigt die Asche an einzelnen Stellen noch eine dunkele Färbung, so reicht schon eine wenige Minuten lange Glühung vor der Glasbläserlampe aus, dieselbe zum Verschwinden zu bringen. Diese Art der Filterverbrennung ist äufserst sicher und bequem; man hat nur Anfangs wenig Aufmerksamkeit auf das langsame Verkohlen des Papiers zu verwenden und kann den weiteren Verlauf der Operation ganz sich selbst überlassen.

Schleimige, pulverige, sandige und krystallinische Niederschläge, wie Thonerdehydrat, oxalsaurer Kalk, schwefelsaurer Baryt, Kieselerde, phosphorsaure Ammoniak-Magnesia u. s. w. lassen sich mit gleicher Leichtigkeit auf diese Art behandeln, so dafs auch in dieser Beziehung die Arbeit im Vergleich mit dem bisher üblichen Verfahren bedeutend abgekürzt und vereinfacht wird.

Aus dem Vorhergehenden ergiebt sich, dafs die zum Filtriren und Trocknen der in Betracht gezogenen Niederschläge nöthige Zeit, welche nach dem alten Verfahren gegen 7 Stunden beträgt, durch das neue auf 13 Minuten verkürzt wird. Diese Zeitersparung ist für Niederschläge, die sich weniger schwierig als Chromoxydhydrat filtriren lassen, noch verhältnifsmäfsig gröfser. Namentlich ist diefs bei geringen Fällungen der Fall, die in grofsen Flüssigkeitsmengen suspendirt sind. Unter diesen Umständen läuft die klare, über dem Bodensatz stehende Flüssigkeit in Gestalt eines starken Strahles so schnell ab, dafs man dem Ablaufe mit dem Nachgiefsen kaum folgen kann und die ganze Operation nicht viel mehr Zeit erfordert, als das Uebergiefsen von Flüssigkeiten aus einem Gefäfse in das andere. Dabei geht die Filtration durch das kleinste Filter eben so schnell vor sich als durch ein sehr grofses. Die Vortheile reichen aber noch weiter: die zur völligen Auswaschung nöthige höchst geringe Wassermenge macht die lästigen und Zeit raubenden Abdampfungen entbehrlich, welche unvermeidlich sind, um die durch die übliche Art des Filtrirens übermäfsig verdünnten Flüssigkeiten in der zur weiteren Bearbeitung geeigneten Concentration wiederherzustellen. Alle Verunreinigungen, welche sonst bei diesen Concentrationen aus der Substanz der Abdampfungsgefäfse in die Flüssigkeiten der Analyse gelangen, bleiben bei dem neuen Verfahren ganz ausgeschlossen; auf der anderen Seite werden die Verluste, welche aus der geringen Löslichkeit der meisten Niederschläge entspringen, in Folge der ungewöhnlich kleinen zum Auswaschen nöthigen Wassermengen auf ein Minimum reducirt. Handelte es sich z. B. um die Analyse eines chromsauren Alkali's, dessen Chromsäuregehalt der bei den oben mitgetheilten Versuchen gefundenen Menge Chromoxyd (0,2436 Grm.) entsprechen mag, so würde zur Bestimmung des Alkali's nach dem gewöhnlichen

Verfahren eine Abdampfung von ungefähr 1050 CC., nach dem neuen Verfahren dagegen nur eine solche von 40 CC. Waschwasser nöthig sein. Nun verdampfen auf den besten Wasserbädern mit constantem Wasserniveau, wie ich sie in meinem Laboratorium benutzen lasse, in einer Porcellanschale unter den günstigsten Umständen 1 CC. Wasser in 27 Secunden. Die Verdampfung erfordert daher nach dem alten Verfahren gegen 8 Stunden, nach dem neuen 18 Minuten. Die bisher auf Filtriren, Auswaschen, Trocknen und Abdampfen insgesammt verwandte Zeit von 14 bis 15 Stunden verkürzt sich also auf 32 Minuten.

Mit diesem Resultate stimmen die Erfahrungen vollkommen überein, welche ich im Laboratorium, wo die neue Filtrirmethode seit einem halben Jahre allgemein befolgt wird, gemacht habe. Es hat sich gezeigt, dafs in derselben Zeit, welche sonst eine einzige Analyse in Anspruch nahm, jetzt durchschnittlich deren drei bis vier ausgeführt werden können.

Ein anderer Vortheil, der nicht hoch genug angeschlagen werden kann, ergiebt sich aus der eigenthümlichen Beschaffenheit der unter so hohen Druckdifferenzen filtrirten Niederschläge. Durch das bisher unerläfsliche Aufrühren des Filterinhalts leidet besonders bei Anwendung von heifsem Wasser die Festigkeit der Filter in einer Weise, die nicht selten selbst unter den Händen geübter Arbeiter eine Beschädigung des Papiers und aufserdem noch den Uebelstand zur Folge hat, dafs der Niederschlag mit abgespritzten Papierfasern verunreinigt wird. Bei den Hydraten vieler dreisäuriger Oxyde, wenn dieselben zu einer weiteren Trennung wieder in Säuren gelöst werden, hindern diese Fasern, ähnlich wie Weinsäure, eine vollständige Ausscheidung bei späteren Fällungen, so dafs z. B. bei der Trennung des Eisenoxyds von Thonerde die letztere nicht selten eisenhaltig wird und bei

der Ausscheidung mit Schwefelammonium eine schwarze Färbung zeigt. Die unter hohem Druck benutzten Filter gewinnen dagegen bedeutend an Dichte und Festigkeit, so dafs selbst bei grobem grauem Löschpapier jene Verunreinigung nicht zu befürchten ist und man die Filter unmittelbar nach dem Ablauf der Flüssigkeit schon halb trocken aus dem Trichter entfernen kann. Selbst die schleimigsten Substanzen, wie Eisenoxydhydrat, Thonerde u. s. w. liegen als eine dünne von Rissen durchzogene Schicht auf dem Papier und lassen sich unmittelbar nach beendigter Filtration so vollständig abbröckeln, dafs das darunter befindliche Papier völlig weifs und rein erscheint. Welche Vortheile sich aus diesem Umstande ziehen lassen, wenn es darauf ankommt, auf Filtern gesammelte Niederschläge zur weiteren Bearbeitung in andere Gefäfse zu übertragen, liegt auf der Hand.

Ganz unersetzliche Dienste aber leistet die Wasserluftpumpe, wo es sich darum handelt Niederschläge oder krystallinische Ausscheidungen von syrupdicken Mutterlaugen zu trennen. Auf einem Filter von grobem grauem Löschpapier läfst sich der feste Zucker aus breiigem zähflüssigem Honig so vollständig abfiltriren, dafs man denselben als nur noch wenig gelblich gefärbte krümliche Substanz erhält, die schon durch einmaliges Umkrystallisiren aus Weingeist in kleinen blendend weifsen Nadeln dargestellt werden kann. Von besonderem Werthe ist es ferner, dafs das Volumen der Niederschläge, besonders der voluminösen schleimigen, unter dem oft eine volle Atmosphäre betragenden Drucke um das drei- bis sechsfache kleiner ist, als dasjenige, welches sie nach dem gewöhnlichen Filtriren einnehmen, so dafs drei- bis sechsmal kleinere Filter angewandt werden können und daher der Aschenrückstand drei- bis sechsmal kleiner ausfällt, als sonst.

Da die beschriebene Luftpumpe durch corrodirende Dämpfe und Gase nicht leidet, so läfst sie sich zu Filtrationen von Flüssigkeiten benutzen, welche salpetrige Säure, schwefelige Säure, rauchende Salpetersäure, Chlor, Brom, flüchtige Chloride u. s. w. enthalten. Ich bediene mich bei Darstellungen für solche Fälle einer eigenthümlichen Filtervorrichtung, welche Fig. 5 abgebildet ist. Dieselbe besteht aus einem vor der Lampe geblasenen cylindrischen Gefäfs, in dessen schwach conisch zulaufendem unterem Theile ein ungefähr 1 bis 2 Millimeter dickes, mit biegsamem langfaserigem Asbest wasserdicht eingesetztes Scheibchen von *künstlichem* Bimsstein, wie ihn die Handwerker zum Poliren benutzen, sich befindet. Dieser Apparat kann zu dem erwähnten Zwecke ganz wie die zu Druckfiltrirungen eingerichteten Trichter benutzt werden. Um die Bimssteinscheibchen leicht und in gröfserer Anzahl in Vorrath herzustellen, läfst man sich Bimssteincylinder von dem erforderlichen Durchmesser auf der Drehbank anfertigen und zersägt dieselben mit einer feinen Handsäge auf der kleinen Unterlage Fig. 6. Beim Sägen bewirkte kleine Unebenheiten beseitigt man mit einer groben Metallfeile.

Mittelst dieser Bimssteinfilter lassen sich viele Darstellungen ausführen, die auf andere Weise nicht bewerkstelligt werden können. Ich erwähne Beispielsweise nur einer, nämlich der Gewinnung zolllanger Krystalle von chemisch reiner Chromsäure, die sich mit Hülfe der beschriebenen Filtrirvorrichtung in dem Zeitraum von nur einer Stunde bequem filtriren, auswaschen und trocknen lassen. Eine Lösung von 2 Theilen sauren chromsauren Kali's in 20 Theilen Wasser scheidet, mit 10 Theilen concentrirter Schwefelsäure versetzt, nach 24 Stunden lange, fast demantglänzende Nadeln von wasserfreier Chromsäure aus. Die nach dem Abtropfen der Mutterlauge auf das Bimssteinfilter Fig. 5 gebrachten Krystalle lassen sich mittelst der Wasserluftpumpe mit sehr wenig

rauchender Salpetersäure, die keine Untersalpetersäure enthalten darf, in wenigen Minuten vollständig auswaschen. Verschliefst man darauf die obere Mündung der Röhre Fig. 5 mit einem Caoutchoucstöpsel, in welchem sich ein Chlorcalciumrohr befindet, und erhitzt man die Röhre mittelst der über dieselbe gesteckten Kupferblechhülse durch eine oder zwei auf die Arme gehängte Lampen auf 60° C. bis 80° C., während man mit der Wasserluftpumpe einen durch ein Chlorcalciumrohr getrockneten Luftstrom durch die Krystalle saugt, so erhält man die Säure in völlig trockenen, grofsen, glänzenden Krystallen frei von allen Verunreinigungen.

Ich habe die Erfahrung gemacht, dafs 5 bis 6 Wasserluftpumpen, die keinen gröfseren Raum einnehmen, als eben so viele an der Wand hängende Barometer, und deren jede mit Einschlufs der Bleiröhren mit einem Kostenaufwande von etwa 8 Thalern herzustellen ist, für ein Laboratorium von 50 bis 60 Arbeitenden ausreichen. Verzichtet man auf eine Benutzung der Pumpen zum Zwecke der Abdampfungen im luftleeren Raume, wozu sie sich ganz besonders eignen, so genügt schon eine Fallhöhe von 10 bis 15 Fufs, um die Filtrationen nach dem beschriebenen System ausführen und die Filter ohne vorheriges Trocknen sogleich verbrennen zu können.

Zum Zwecke der Filtrationen kann man sogar die Luftpumpe ganz entbehren. Jeder Apparat, durch welchen sich eine Druckdifferenz von etwa einer viertel Atmosphäre bequem hervorbringen läfst, genügt schon. Vortreffliche Dienste leistet z. B. die einfache, häufig in meinem Laboratorium benutzte Vorrichtung Fig. 7, welche Jeder leicht sich selbst herstellen kann, a a, sind zwei gleich grofse, etwa 2 bis 4 Liter fassende, dicht über dem Boden mit einem Hahn zur Regulirung des Wasserabflusses versehene Flaschen, deren eine a, mit Wasser gefüllt ist. Wird a, möglichst hoch,

z. B. auf das Repositorium des Arbeitstisches, a möglichst tief, z. B. auf den Fufsboden gestellt, so bewirkt das bei geöffneten Hähnen durch das Caoutchoucrohr c abfliefsende Wasser eine Luftverdünnung in der oberen Flasche. Um die dadurch gewonnene, gegen $0^m,2$ Quecksilberhöhe betragende Druckdifferenz zum Filtriren zu benutzen, braucht man nur die obere Flasche mit dem Filtrirkolben durch ein Caoutchoucrohr in Communication zu setzen. Ist das Wasser abgelaufen, so genügt es einfach die obere Flasche an die Stelle der unteren und die untere an die Stelle der oberen zu setzen, um den Apparat von Neuem benutzen zu können. Schon ein geringerer Druck als $0^m,2$ genügt, um die Filter so ausgesogen zu erhalten, dafs sie unmittelbar aus dem Trichter in den Platintiegel gebracht und verbrannt werden können. Was man selbst durch diese einfache Vorrichtung an Zeitersparnifs erreichen kann, läfst sich aus folgendem mit derselben Chromoxydlösung wie früher angestellten Versuche entnehmen.

XI.

Ueberspülen mit 14 CC. Wasser und Ablaufenlassen . . . , . .	14′
Einziger Aufgufs mit 26 CC. Wasser .	7′
Niederschlag trocken gesogen . . .	4′
Gesammtzeit des Auswaschens .	25′
Gewicht des Niederschlags . .	0,2435 Grm.
Menge des Waschwassers	40 CC.
Manometer stieg auf	$0^m,184$ Quecksilberdruck.

Dieser Chromoxydgehalt von 0,2435 Grm. weicht von dem früher als Mittel aus sechs Versuchen zu 0,2436 Grm. gefundenen nur um 0,0001 Grm. ab und zeigt, dafs schon bei $0^m,184$ Quecksilberdruck durch einmaligen Aufgufs von 26 CC. Wasser die Auswaschung eine vollständige war und die Dauer der Filtration im Vergleich mit der oben bei $0^m,53$ bis $0^m,572$

Druckdifferenz zu 12 bis 14 Minuten gefundenen bei der Druckdifferenz 0^{m},184 nur auf 25 Minuten, also ungefähr auf das Doppelte sich verlängert. Die Abkürzung der oben als Beispiel gegebenen Analyse des chromsauren Kali's von 14 Stunden auf 32 Minuten, verkürzt sich daher für den vorliegenden Fall von 14 Stunden auf 44 Minuten.

Das Auswaschen mittelst zweier in verschiedenem Niveau aufgestellter Flaschen ist besonders Anfängern bei der qualitativen Analyse zu empfehlen. Der Untersuchende bedarf dabei nur eines einzigen Trichters, ist gezwungen sorgfältig und reinlich zu arbeiten und sieht sich für das von Zeit zu Zeit erforderliche Umstellen der Flaschen reichlich entschädigt durch eine das vier- bis sechsfache betragende Ersparung an Zeit und Arbeit.

Die beschriebene Wasserluftpumpe dürfte in den chemischen Laboratorien bald eins der unentbehrlichsten Instrumente werden. Sie bietet nicht blofs zum Filtriren und zur Herstellung der zu Abdampfungen nöthigen luftverdünnten Räume das bequemste Mittel dar, sondern gestattet noch besondere Anwendungen, zu denen weder eine gewöhnliche, noch eine Quecksilberluftpumpe tauglich ist. So kann man mit Hülfe derselben jedes fertige Thermometer mit grofser Genauigkeit calibriren, und Spannkraftscurven flüchtiger, selbst corrodirender Stoffe, wie Brom, Chromoxychlorid u. s. w. nach einem höchst einfachen Verfahren bestimmen, welche kaum mehr Zeit und Arbeit in Anspruch nimmt, als gewöhnliche Kochpunktsbestimmungen.

Ich werde auf diese Anwendung des Instrumentes in einer anderen Mittheilung zurückkommen.

Beiträge zur Kenntnifs der Citronsäure;

von *Hermann Kämmerer.*

(Hierzu Tafel IV.)

I.

Die vorliegende Untersuchung verdankt dem Wunsche ihr Entstehen, die Salze der Citronsäure selbst genauer kennen zu lernen, um sie mit den Salzen der Säure vergleichen zu können, die ich durch Einwirkung von Natrium auf Citronsäure erhalten habe. Sie ergab, dafs einige der Salze, die ich der neuen Säure zugehörig betrachtete, weil sie gänzlich verschieden von den bisher bekannten Salzen der Citronsäure waren, doch nur neue Arten von Salzen der Citronsäure seien, und dafs die Einwirkung von Natrium auf Citronsäure keineswegs so leicht und einfach verläuft, wie ich früher vermuthen mufste.

Ich behalte mir vor, in einer nachfolgenden Mittheilung über die neue Säure eingehender zu berichten, und lasse einstweilen hier einen Theil der Beobachtungen folgen, welche mir für die Kenntnifs der Citronsäure nicht ohne Interesse zu sein scheinen.

Citronsaures Natrium. — Das dreimetallische Salz erhält man durch freiwilliges Verdunsten seiner concentrirten wässerigen Lösung sehr leicht in wohlausgebildeten Krystallen, welche von Heusser *) eingehend krystallographisch untersucht wurden. Zuweilen erhielt ich dieses Salz auch in feinen seideartigen Nadeln, die concentrisch gruppirt waren, und im Gegensatze zu den gröfser ausgebildeten Krystallen, die stets als einzelne Individuen auftreten und sehr hart sind, aus sehr weicher, fast talkartiger Masse bestanden. Es lag

*) Pogg. Annalen LXXXVIII, 122.

nahe, eine Verschiedenheit der Zusammensetzung resp. des Krystallwassergehaltes der beiden Salze zu vermuthen, allein die nachfolgende Bestimmung zeigte, dafs auch dieses Salz genau die Zusammensetzung der Krystalle besitze, welche Heldt *) als der Formel $2 Na_3(C_6H_5O_7) + 11 H_2O$ entsprechend gefunden hat. Es scheint demnach hier ein Fall von Dimorphismus vorzuliegen, wie ihn Heldt für das zweimetallische citronsaure Ammonium beobachtete.

Die Bestimmung des Natriumgehaltes für die nachstehende Analyse wurde etwas abweichend von den bisher üblichen Verfahrungsweisen ausgeführt, wie ich dieselbe in den Sitzungsberichten der Gesellsch. z. Bef. d. ges. Naturwissenschaften in Marburg, Januar 1868, veröffentlicht habe.

0,4475 Grm. Substanz (durch Pressen zwischen Fliefspapier trocken erhalten, wie alle zur Analyse verwendeten Materialien in dieser Arbeit, wo nicht Anderes ausdrücklich bemerkt ist) verloren bei 200° 0,1240 H_2O und gaben 0,2673 Na_2SO_4.

Berechnet für $2 Na_3(C_6H_5O_7) + 11 H_2O$		Gefunden
H_2O	27,73	27,71
Na	19,32	19,35.

Citronsaures Calcium, welches man durch Fällen von citronsaurem Natrium mit Chlorcalcium, oder durch Sättigen von Citronsäure mit Kalkwasser erhält, erscheint nach der Fällung unter dem Mikroscope nicht deutlich krystallinisch. Wird es aber längere Zeit auf dem Wasserbade mit viel Wasser erhitzt, so geht es in mikroscopische lange durchsichtige Nädelchen über, deren Zusammensetzung, wie die des amorphen Salzes, der Formel $\overset{''}{Ca}_3(C_6H_5O_7)_2 + 4 H_2O$ entspricht.

0,3500 Grm. Substanz gaben 0,1036 CaO.

Berechnet für $\overset{''}{Ca}_3(C_6H_5O_7)_2 + 4 H_2O$		Gefunden
Ca	21,05	21,13.

*) Diese Annalen XLVII, 157 ff.

Citronsaures Baryum. — Sättigt man Citronsäure mit Barytwasser oder vermischt man citronsaures Alkali mit Chlorbaryumlösung, so erhält man einen amorphen Niederschlag von dreimetallischem citronsaurem Baryum, von dem allgemein angenommen wird, dafs er sich durch Erwärmen nicht verändere *) und seine Zusammensetzung der Formel $\overset{''}{Ba}_3(C_6H_5O_7)_2 + 7\,H_2O$ entspreche.

Erwärmt man den amorphen Niederschlag auf dem Wasserbade mit viel Wasser, am Besten eine kleine Menge in einem kleinen Gefäfse, so geht er nach mehreren Stunden in ein mikrokrystallinisches Salz über, das unter dem Mikroscope aus sehr gleichförmigen dünnen, häufig concentrisch gruppirten Nadeln bestehend erscheint, welche 2 Mol. H_2O weniger enthalten, als das amorphe Salz, und deren Zusammensetzung der Formel $\overset{''}{Ba}_3(C_6H_5O_7)_2 + 5\,H_2O$ entspricht.

Die nachstehenden Analysen wurden mit Material von verschiedenen Darstellungen ausgeführt.

1) 0,4570 Grm. Substanz gaben 0,3052 $\overset{''}{Ba}CO_3$.

2) 0,3860 Grm. Substanz gaben 0,2592 $\overset{''}{Ba}CO_3$.

3) 0,9985 Grm. Substanz gaben bei 200° 0,1037 H_2O aus.

Berechnet für			Gefunden		
$\overset{''}{Ba}_3(C_6H_5O_7)_2 + 5\,H_2O$			1)	2)	3)
$\overset{''}{Ba}_3$	411	46,56	46,45	46,70	—
$C_{12}H_{14}O_{14}$	382	43,24	—	—	—
$5\,H_2O$	90	10,20	—	—	10,39
	883	100,00.			

Erhitzt man dieses Salz wiederholt längere Zeit mit einer gröfseren Menge Wasser auf dem Wasserbade, so geht es schliefslich in eine noch wasserärmere Combination über, die in mikroscopischen, sehr gut ausgebildeten klinorhombischen Säulen von sehr characteristischer Form krystallisirt er-

*) Nur im Handwörterbuch der Chemie fand ich angegeben, das Salz werde beim Erhitzen krystallinisch.

scheint *). Besonders leicht und in verhältnifsmäfsig grofsen Krystallen erhält man dieses Salz, wenn man die beiden vorigen mit etwa dem achtfachen Volum Wasser in einem zugeschmolzenen Rohre mehrere Stunden lang auf 120° erhitzt. Auf diese Weise gewonnen zeigen die Krystalle Glasglanz und sind häufig mit der Loupe erkennbar. Die Flüssigkeiten, aus denen sich dieses Salz abgeschieden hat, reagiren nach dem Versuche noch eben so neutral, wie vorher.

Die Analysen führten zu einer merkwürdigen Formel, die der des „$2^1/_2$ basischen citronsauren Baryts" von Heldt und Berzelius entspricht. In unserer heutigen Schreibweise erhalten die Formeln am Passendsten folgende Gestalt:

$\overset{''}{Ba}_6(C_6H_5O_7)_4 + 7\,H_2O$ (neues Salz).

$\overset{''}{Ba}_5H_2(C_6H_5O_7)_4 + 7\,H_2O$ (Salz von Berzelius und Heldt).

1) 0,6383 Grm. Substanz gaben 0,4431 $\overset{''}{Ba}CO_3$ = 48,29 pC. Ba.

2) 0,6184 Grm. Substanz gaben bei 195° 0,0454 = 7,34 pC. H_2O.

3) 0,5893 Grm. Substanz gaben 0,4088 $\overset{''}{Ba}CO_3$ = 48,26 pC. Ba.

4) 0,5178 Grm. Substanz verloren bei 220° 0,0371 = 7,16 pC. H_2O und gaben 0,3598 $\overset{''}{Ba}CO_3$ = 48,33 pC. Ba.

5) 0,6261 Grm. Substanz verloren bei 200° 0,0453 = 7,24 pC. H_2O und gaben 0,4320 $\overset{''}{Ba}CO_3$ = 47,99 pC. Ba.

6) 0,2368 Grm. Substanz verloren bei 210° 0,0164 = 6,92 pC. H_2O und gaben 0,1645 $\overset{''}{Ba}CO_3$ = 48,31 pC. Ba.

Berechnet für $\overset{''}{Ba}_6(C_6H_5O_7)_4 + 7\,H_2O$			1)	2)	3)	4)	5)	6)
$\overset{''}{Ba}_6$	822	48,23	48,29	—	48,26	48,33	47,99	48,31
$C_{24}H_{20}O_{28}$	756	44,38	—	—	—	—	—	—
$7\,H_2O$	126	7,39	—	7,34	—	7,16	7,24	6,92
	1704	100,00.						

Diese Analysen sind mit Material von vier verschiedenen Darstellungen ausgeführt.

---

*) Auf Tafel IV, deren Ausführung ich Herrn Prof. Carius verdanke, Fig. 1.

Dieses Salz ist in Wasser vollkommen unlöslich. Es verliert bei 100° nicht an Gewicht und verträgt 250° ohne zersetzt zu werden. Bei 280° fängt es an in aconitsaures Baryum überzugehen, und kann wie alles citronsaure Baryum bei 300° vollkommen in aconitsaures Salz verwandelt werden. Ist es einmal in aconitsaures Salz übergegangen und bleibt dann noch diesen hohen Temperaturen ausgesetzt, so bildet sich viel kohlensaurer Baryt unter schwacher Gelbfärbung der Masse, und die entweichenden Producte haben den Geruch der Destillationsproducte der Citronsäure.

Die Krystallform dieses Salzes ist so characteristisch und seine Unlöslichkeit so grofs, dafs es das beste Mittel abgiebt, um kleine Mengen von Citronsäure neben anderen Fruchtsäuren zu entdecken, wie in den Pflanzensäften. Aus diesen fällt man zunächst mittelst kohlensauren Ammoniums Kalk und Magnesia aus, versetzt das Filtrat nach dem Verjagen des überschüssigen kohlensauren Ammoniums mit $Cl_2\overset{''}{B}a$, erhitzt den erhaltenen Niederschlag mit Wasser im Rohre auf 130°, und analysirt ihn dann unter dem Mikroscope. Die kleinsten Mengen Citronsäure verrathen sich dann durch die eigenthümlichen Formen des entstandenen Salzes, die mit keiner Form eines anderen Baryumsalzes verwechselt werden können. Besonders leicht kann man auf diese Weise auch in der durch Aether gereinigten, aus Citronsäure dargestellten Aconitsäure die Verunreinigung mit geringen Mengen von Citronsäure entdecken. Aconitsaures Baryum bleibt völlig amorph, oder doch unerkennbar krystallinisch.

Die eigenthümliche Krystallform und Zusammensetzung dieses Salzes liefsen mir es überaus wünschenswerth erscheinen, das analoge Salz von Berzelius und Heldt damit vergleichen zu können. Ich versuchte deshalb, dieses Salz nach der Angabe Heldt's durch Auflösen des gewöhnlichen dreimetallischen Salzes in Citronsäure und Einengen des

Filtrates zu erhalten. Allein ich erhielt auf diese Weise stets nur ein Salz, welches alle Eigenschaften des von Heldt beschriebenen zweimetallischen Salzes besafs. Durch Versetzen der nach Heldt's Angabe bereiteten Lösung von $\overset{''}{Ba}_3Ci_2$ in Citronsäure mit Alkohol erhielt ich einen amorphen Niederschlag, der nach dem Auswaschen auf dem Wasserbade mit Wasser erhitzt zuerst in die nadelförmige, und dann in die prismatisch krystallisirte Modification, wie gewöhnliches dreimetallisches Salz überging. Zudem bestätigte die Analyse des Endproductes dieser Behandlung seine Identität mit dem Salze $\overset{''}{Ba}_6(C_6H_5O_7)_4 + 7H_2O$. So ist oben unter 6) mitgetheilt.

Es ist zu bedauern, dafs Heldt keine genaueren Angaben über die Mengenverhältnisse für die Darstellung seines „2½ basischen Baryumsalzes" gab.

Ich erhielt dieses Salz dagegen leicht durch Vermischen von essigsaurem Baryum und Citronsäure und Digeriren des Niederschlages mit Wasser auf dem Wasserbade in den characteristischen Formen *).

Ferner fand ich, dafs man dasselbe Salz eben so leicht gewinnt, wenn man dreimetallisches citronsaures Baryum in Essigsäure auflöst und auf dem Wasserbade mehrere Male auf ein kleines Volum eindampft, bis der gröfste Theil der Essigsäure verjagt ist. Auf diese Weise dargestellt, erscheinen die Formen des Salzes unter dem Mikroscop von besonderer Gröfse und Schönheit, und sind denen des oben be-

---

*) Im Handwörterbuche der Chemie II, 3, 2. Aufl., S. 110 wird noch irrthümlich angegeben, Berzelius habe durch Vermischen von essigsaurem Baryum mit Citronsäure ein saures Salz von der Zusammensetzung $\overset{''}{Ba}_6H_3(C_6H_5O_7)_5 + 2^1/_2 H_2O$ erhalten, obschon in der 5. Auflage des Lehrbuches von Berzelius, Bd. IV, S. 144 dieses Salz für identisch mit dem Salze $\overset{''}{Ba}_5H_2(C_6H_5O_7)_4 + 7H_2O$ erklärt wird.

schriebenen neuen Salzes analog, klinorhombische Prismen, doch weit weniger characteristisch *).

Analyse des Salzes aus $\overset{''}{Ba}(C_2H_3O_2)_2$ und $C_6H_8O_7$.

1) 0,3301 Grm. Substanz verloren bei 100° 0,0049 hygroscopisches Wasser; es blieben 0,3252 Substanz, die bei 220° 0,0267 Grm. = 8,21 pC. H_2O, bei 235° 0,0326 = 10,02 pC. H_2O gaben; sie hinterliefsen 0,2033 $\overset{''}{Ba}CO_3$ = 43,47 pC. Ba.

Salz aus $\overset{''}{Ba}_3(C_6H_5O_7)_2$ und $C_2H_4O_2$.

2) 0,3946 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,2482 $\overset{''}{Ba}CO_3$ = 43,75 pC. Ba.

Berechnet für			Gefunden	
$\overset{''}{Ba}_5H_2(C_6H_5O_7)_4 + 7\,H_2O$			1)	2)
$\overset{''}{Ba}_5$	685	43,66	43,47	43,75
$C_{24}H_{22}O_{28}$	758	48,31	—	—
$7\,H_2O$	126	8,03	8,21	—
	1569	100,00.		

Aus der unter 1) mitgetheilten Wägung bei 235° folgt, dafs das Salz bei dieser Temperatur die Zusammensetzung des aconitsauren Baryums angenommen hatte; für den Uebergang in aconitsaures Baryum berechnen sich 10,32 pC. H_2O; gefunden wurden 10,02 pC. H_2O.

Citronsaures Strontium. — Vermischt man die wässerigen Lösungen von citronsaurem Natrium und Chlorstrontium in der Kälte, so entsteht nicht sogleich eine Fällung. Wird aber die Flüssigkeit mit dem Glasstabe bewegt und an den Gefäfswänden gerieben, so fällt ein weifser, unter dem Mikroscope völlig amorph erscheinender Niederschlag von dreimetallischem citronsaurem Strontium aus.

Werden die Lösungen der beiden Salze in der Siedehitze gemischt, so entsteht der Niederschlag fast momentan, und nach einigem Erhitzen erscheint er unter dem Mikroscope theilweise aus kurzen kleinen undeutlich ausgebildeten

*) Fig. 2 auf Tafel IV.

Nadeln, theilweise aus amorph erscheinenden Klümpchen bestehend, die aber möglicherweise nur Conglomerate von äufserst kleinen Nadeln sind. Es ist auffallend, dafs es auf keine Weise gelingt, dieses Salz völlig in Nadeln krystallisirt zu erhalten, weder durch Erhitzen mit vielem Wasser auf dem Wasserbade, noch durch lang fortgesetztes Erhitzen mit vielem Wasser im zugeschmolzenen Rohre. Stets bleibt dieselbe Menge amorph, so dafs es scheint, als lägen hier zwei isomere Salze von wahrscheinlich gleicher Zusammensetzung vor.

Dieses auf dem Wasserbade behandelte Salz gab bei der Analyse Zahlen, welche zu der von Heldt angegebenen Zusammensetzung desselben führen, die durch die Formel $\overset{''}{Sr}_3(C_6H_5O_7)_2 + 5\,H_2O$ ausgedrückt wird. Heldt hatte sein Salz durch Vermischen von essigsaurem Strontium und citronsaurem Natrium oder Citronsäure erhalten, und giebt an, dafs es beim Erwärmen nicht krystallinisch wurde.

1) 0,4971 Grm. Substanz gaben 0,2088 SrO = 35,52 pC. Sr.

2) 0,3717 Grm. Substanz verloren bei 210° 0,0482 = 12,96 pC. H_2O.

Berechnet für $\overset{''}{Sr}_3(C_6H_5O_7)_2 + 5\,H_2O$			Gefunden 1)	Gefunden 2)
$\overset{''}{Sr}_3$	262,8	35,96	35,52	—
$C_{12}H_{10}O_{14}$	378	51,73	—	—
$5\,H_2O$	90	12,31	—	12,96
	730,8	100,00.		

Erhitzt man Citronsäure mit essigsaurem Strontium und Wasser im Verhältnifs der Formeln $\overset{''}{Sr}(C_2H_3O_2)_2$ zu $C_6H_8O_7$ oder $1^1/_2\ \overset{''}{Sr}(C_2H_3O_2)_2$ oder $2\,\overset{''}{Sr}(C_2H_3O_2)_2$ zu $C_6H_8O_7$ längere Zeit, so geht der anfänglich amorphe Niederschlag (Heldt's Salz) in einen krystallinischen über, der unter dem Mikroscope aus klinorhombischen Tafeln (Fig. 3 auf Tafel IV) bestehend erscheint.

Die Analysen dieses Salzes führten zu der Formel :

$2\,\overset{''}{Sr}_2(C_6H_4O_7) + \overset{''}{Sr}_3(C_6H_5O_7)_2 + 11\,H_2O$ oder $\overset{''}{Sr}_7H_2(C_6H_4O_7)_4 + 11\,H_2O$.

Es entsteht wohl aus dem dreimetallischen Salz gemäfs der Gleichung :

$$3\,\overset{''}{Sr}_3(C_6H_5O_7)_2 = 2\,\overset{''}{Sr}_2(C_6H_4O_7) + \overset{''}{Sr}_3(C_6H_5O_7)_2 + 2\,\overset{''}{Sr}H_2(C_6H_4O_7).$$

Grm. Substanz	Grm. $\overset{''}{Sr}SO_4$	Grm. H_2O bei 230°	pC. Sr	pC. H_2O
1) 0,3998	0,2991	—	39,10	—
2) 0,6592	0,4934	—	39,13	—
3) 0,6070	—	0,0768	—	12,66.

Dieselben Zahlenwerthe ergab der Rückstand, der nach mehrstündiger Behandlung dieses Salzes mit concentrirter Essigsäure auf dem Wasserbade zurückgeblieben und in kurzen mikroscopischen Prismen krystallisirt war.

Grm. Substanz	Grm. $\overset{''}{Sr}SO_4$	Grm. H_2O bei 230°	pC. Sr	pC. H_2O
4) 0,3718	0,2796	—	39,31	—
5) 0,3154	0,2372	0,0381	39,31	12,59.

Berechnet für $\overset{''}{Sr}_7H_2(C_6H_4O_7)_4 + 11\,H_2O$			Gefunden 1)	2)	3)	4)	5)
$\overset{''}{Sr}_7$	613,2	39,17	39,10	39,13	—	39,31	39,31
$H_2(C_6H_4O_7)_4$	754	48,18	—	—	—	—	—
$11\,H_2O$	198	12,65	—	—	12,66	—	12,59
	1565,2	100,00.					

Der in Essigsäure gelöste Theil des Salzes wird aus der Lösung durch Einengen in scheinbar amorphem Zustande erhalten. Seine Zusammensetzung erweist sich der Formel $2\,\overset{''}{Sr}_7H_2(C_6H_4O_7)_4 + 5\,H_2O$ entsprechend.

Grm. Substanz	Grm. $\overset{''}{Sr}SO_4$	Grm. H_2O bei 230°	pC. Sr	pC. H_2O
1) 0,4085	0,3381	—	43,26	—
2) 0,2708	0,2248	—	43,38	—
3) 0,2107	0,1739	0,0071	43,41	3,34
4) 0,1358	0,1125	—	43,30	—

Berechnet für $2\,\overset{''}{Sr}_7H_2(C_6H_4O_7)_4 + 5\,H_2O$			Gefunden 1)	2)	3)	4)
$\overset{''}{Sr}_{14}$	1226,4	43,42	43,26	43,38	43,41	43,30
$2\,H_2(C_6H_4O_7)_4$	1508	53,39	—	—	—	—
$5\,H_2O$	90	3,19	—	—	3,34	—
	2824,4	100,00.				

Die Existenz eines viermetallischen Strontiumsalzes, wenn auch nur in Verbindung mit dreimetallischem Salze, liefert einen sicheren Beweis für die wirkliche Ersetzbarkeit des vierten Wasserstoffatomes in der Citronsäure durch Metalle, denn von einer so starken Base, wie Strontiumoxyd, ist eine Anlagerung von Oxyd in einem Medium concentrirter Essigsäure nicht denkbar.

Citronsaures Kupfer. — Das einzige Kupfersalz der Citronsäure, das man bis jetzt kennt, ist das viermetallische, das zuerst Prof. v. Liebig durch Kochen von Citronsäurelösung mit essigsaurem Kupfer darstellte. Nach einer Analyse von Jules Gay-Lussac sollte das Salz der Formel $4\,CuO, C_{12}H_{10}O_{11} + 4$ aq. *) entsprechend zusammengesetzt sein. Heldt untersuchte das Salz später wieder (a. a. O.), und sprach die Ueberzeugung aus, das von Jules Gay-Lussac analysirte Salz habe noch hygroscopisches Wasser zurückgehalten, das es beim Trocknen über Schwefelsäure verliere und dann der Formel $4\,CuO, C_{12}H_{10}O_{11}, 3$ aq. **) entspreche.

Nirgends fand ich eine Angabe, ob citronsaures Natrium durch schwefelsaures Kupfer gefällt werde. Vom essigsauren Kupfer behauptet Heldt ausdrücklich das Gegentheil.

Mischt man citronsaures Natrium mit schwefelsaurem Kupfer in wässeriger Lösung in dem Verhältnisse der Formeln $Na_3(C_6H_5O_7)$ zu $1^1/_2\,\overset{''}{Cu}SO_4$, so erhält man keine Fällung, weder durch Eindampfen zur Trockne, noch durch Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre, und die Lösung der beiden Salze zeigt stets die blaue Farbe der Lösung von $\overset{''}{Cu}SO_4$.

Mischt man jedoch die Salze im Verhältnisse von $Na_3(C_6H_5O_7)$ zu $2\,\overset{''}{Cu}SO_4$, so entsteht beim Erwärmen, auch

*) Alte Atomgewichte.

**) Alte Atomgewichte.

bei grofser Verdünnung, sogleich ein grüner Niederschlag von *viermetallischem citronsaurem Kupfer.* Dieser kann auch bei gewöhnlicher Temperatur nach einiger Zeit von selbst entstehen, sehr rasch aber durch Reiben der Gefäfswände hervorgerufen werden. Giefst man eine heifse Lösung von $Na_3\bar{C}i$ *) in eine heifse Lösung von $\overset{\prime\prime}{Cu}SO_4$, so tritt sogleich oder nach einigem Reiben mit dem Glasstabe eine Fällung ein, gleichgültig wie grofs die zugesetzte Menge $Na_3\bar{C}i$ war, wenn sie nur nicht das oben mitgetheilte Verhältnifs überschritt. Giefst man aber umgekehrt eine heifse Lösung von $\overset{\prime\prime}{Cu}SO_4$ in eine heifse Lösung von $Na_3\bar{C}i$, so entsteht erst dann der Niederschlag, wenn so viel $\overset{\prime\prime}{Cu}SO_4$ zugesetzt ist, als dem oben angegebenen Verhältnisse entspricht.

Diese Versuche eignen sich vortrefflich zu Vorlesungsversuchen.

Sie liefern ein auffallendes Beispiel von der Entstehung eines sauren und eines basischen Salzes durch einfache Umlegung zweier sogenannten neutralen Salze, die sich durch folgende Formelgleichung darstellen läfst :

$$2\,\overset{\prime\prime}{Cu}SO_4 + Na_3H(C_6H_4O_7) = \overset{\prime\prime}{Cu}_2(C_6H_4O_7) + Na_2SO_4 + NaHSO_4.$$

Diese Entstehungsweise des viermetallischen Salzes liefert einen sicheren Beweis, dafs dieses Salz nicht mehr als durch Anlagerung von CuO an das dreimetallische Salz entstanden betrachtet werden darf, sondern als ein normales Salz der Citronsäure angesehen werden mufs, in welchem 4 Atome H auf dieselbe Weise durch Metall ersetzt sind, wie diefs in den dreimetallischen Salzen der Fall ist. Wenn es dafür noch eines weiteren Beweises bedürfte, so würde ihn ein anderer Versuch liefern, den ich ausgeführt habe. Ich erhitzte nämlich essigsaures Kupfer und Citronsäure in dem Verhältnisse, welches die Bildung des viermetallischen

---

*) $\bar{C}i = C_6H_5O_7$.

Salzes verlangt, mit Wasser im Rohre auf 100°. Nach mehrstündigem Erhitzen waren nur noch Spuren von Kupfer in Lösung (von der nicht völligen Unlöslichkeit des viermetallischen Salzes in Essigsäure herrührend), während die ganze Masse in das unlösliche viermetallische Salz verwandelt war. In diesem Falle kann man nicht, wie diefs früher geschah, annehmen, dafs sich zunächst basisch-essigsaures Kupfer gebildet habe, denn eine Lösung von essigsaurem Kupfer verändert sich beim Erhitzen im Rohre auf 100° gar nicht, weil keine Essigsäure entweichen kann, eine Bedingung, die zur Bildung von basisch-essigsaurem Kupfer aus der neutralen Verbindung nothwendig erfüllt sein mufs.

Man kann das Salz auch noch leichter mit Umgehung der Darstellungen von essigsaurem Kupfer und citronsaurem Natrium erhalten, wenn man $2\overset{''}{C}uSO_4$, $4K(C_2H_3O_2)$ und $C_6H_8O_7$ in wässeriger Lösung zum Sieden erhitzt. Erhitzt man $\overset{''}{C}uSO_4$ und $K(C_2H_3O_2)$ allein, und fügt dann Citronsäure hinzu, so entsteht sofort ein Niederschlag. Es könnte hier durch wechselseitige Umlegung zunächst essigsaures Kupfer und schwefelsaures Kalium entstehen, oder durch Einwirkung der $\bar{C}i$ auf essigsaures Kalium citronsaures Kalium, das dann mit dem schwefelsauren Kupfer sich in der oben besprochenen Weise umlegt. Unzweifelhaft tritt die erste Reaction ein, denn auf Zusatz von essigsaurem Alkali nimmt die Lösung des $\overset{''}{C}uSO_4$ sofort die dunkelgrüne Färbung des essigsauren Kupfers an. Die zutretende Citronsäure wirkt also wie bei der Darstellungsweise des Herrn Prof. v. Liebig auch in diesem Falle auf essigsaures Kupfer ein.

Die Analyse und die Vergleichung der Krystallform zeigte, dafs die nach den drei Methoden gewonnenen Salze vollkommen identisch sind.

Ich theile neben meinen eigenen Analysen des durch Pressen zwischen Fliefspapier lufttrocken erhaltenen Salzes

auch die mit, welche Heldt mit lufttrockener Substanz ausführte.

Salz aus 2 $\overset{''}{Cu}SO_4$ und $Na_3(C_6H_5O_7)$.

1) 0,3197 Grm. Substanz gaben 0,2340 CO_2 = 19,96 pC. C und 0,0740 H_2O = 2,57 pC. H.

2) 0,2182 Grm. Substanz gaben 0,0955 CuO = 34,94 pC. Cu.

Salz aus 2 $\overset{''}{Cu}SO_4$, 4 $K(C_2H_3O_2)$ und $C_6H_8O_7$.

3) 0,2152 Grm. Substanz gaben 0,0943 CuO = 34,99 pC. Cu.

4) Heldt erhielt aus 0,7812 Grm. Substanz 0,342 CuO = 34,95 pC. Cu.

Dasselbe Resultat erhielt J. Gay-Lussac.

Die grofse Uebereinstimmung meiner Analysen unter sich und mit den Zahlen von Heldt und Gay-Lussac lassen es mir höchst unwahrscheinlich erscheinen, dafs dieses Salz im lufttrockenen Zustande Wasser zurückhalte, denn sonst müfsten die verschiedenen Substanzen doch verschiedene Zahlen ergeben haben. Heldt machte jene Annahme hauptsächlich, um die Zusammensetzung seines Salzes der eines damals angenommenen Hydrates der Citronsäure analog erscheinen zu lassen.

Dieser Grund besteht nicht mehr; wir werden daher eine der Formel 2 $\overset{''}{Cu}_2(C_6H_4O_7) + 5 H_2O$ entsprechende Zusammensetzung des Salzes annehmen, welche mit den Analysen gut übereinstimmt.

Die Formel 2 $\overset{''}{Cu}_2(C_6H_4O_7) + 5 H_2O$ verlangt			Gefunden			
			1)	2)	3)	4) (Heldt)
$\overset{''}{Cu}_4$	253,6	35,25	—	34,94	34,99	34,95
C_{12}	144	20,00	19,96	—	—	—
H_{18}	18	2,50	2,57	—	—	—
O_{19}	304	42,25	—	—	—	—
	719,6	100,00.				

Im Uebrigen kann ich alle Angaben von Heldt über dieses Salz bestätigen. Bei 100° verliert es 3 Mol. H_2O, indem es eine blaue Farbe und die Zusammensetzung :

$\overset{\prime\prime}{Cu}_2(C_6H_4O_7) + H_2O$ annimmt. Bei 160° wird es olivengrün und ist dann wasserfrei, in welchem Zustande es keine hohe Temperatur verträgt. Oft zersetzt es sich unter Verpuffung schon bei dieser Temperatur.

Citronsaures Blei. — Durch Fällen von citronsaurem Natrium mit essigsaurem Blei erhält man einen amorphen Niederschlag von citronsaurem Blei, der hartnäckig eine gewisse Menge des Fällungsmittels zurückhält, und durch Auswaschen mit Wasser in basische Verbindungen zerlegt wird (Berzelius). Diese Angaben kann ich vollkommen bestätigen, und noch hinzufügen, dafs wenn der ausgewaschene Niederschlag mit H_2O im zugeschmolzenen Rohre auf 120° erhitzt wird, er in ein saures Salz zerlegt wird, das in Lösung geht, und in ein basisches, das sich als geschmolzene Masse, die nach dem Erkalten krystallinisch ist, an den Boden des Gefäfses ansetzt. Es entsteht also hier aus *einem* sogenannten neutralen Salze ein saures und ein basisches, die nebeneinander existiren können, eine Reaction ähnlich der von $Na_3(C_6H_5O_7)$ und $\overset{\prime\prime}{Cu}SO_4$. Ueber dieses basische Salz werde ich in einer späteren Mittheilung ausführlich berichten.

Heldt stellte das dreimetallische Salz durch Vermischen alkoholischer Lösungen von Bleizucker und Citronsäure rein dar. „War das Salz in der Wärme gefällt, so nahm es eine mehr körnige Beschaffenheit an, hatte aber die gleiche Zusammensetzung, wie das durch Fällen in der Kälte erhaltene amorphe Salz; beide entsprechen über SH_2O_4 getrocknet der Formel $\overset{\prime\prime}{Pb}_3(C_6H_5O_7)_2 + H_2O$.“

Vermischt man wässerige Lösungen von Citronsäure und essigsaurem Blei in dem durch die Formeln $C_6H_8O_7$ und $1^1/_2\ \overset{\prime\prime}{Pb}(C_2H_3O_2)_2$ ausgedrückten Verhältnisse in der Kälte, so erhält man eine amorphe Fällung. Digerirt man diese mit der Flüssigkeit in einem bedeckten Gefäfse auf dem Wasserbade, so wird sie nach mehreren Stunden krystallinisch.

Unter dem Mikroscope erscheinen die Krystalle als klino-rhombische Säulen mit abgestumpften Endflächen. Digerirt man den Niederschlag, der aus citronsaurem Natrium oder Citronsäure und essigsaurem Blei erhalten wurde, vor dem Auswaschen auf dem Wasserbade mit Wasser oder besser mit concentrirter Essigsäure, so geht er bald in ein schweres Krystallpulver über, das unter dem Mikroscope gesehen aus prächtigen Krystallen der oben erwähnten Art besteht (Fig. 4 auf Tafel IV), und nun durch Auswaschen nicht mehr zersetzt wird.

Dieses Salz ist eine neue Combination von der Zusammensetzung $\overset{\prime\prime}{Pb}_3(C_6H_5O_7)_2 + 3\,H_2O$.

Durch Digeriren mit der Fällungsflüssigkeit erhaltenes Salz :

1) 0,4826 Grm. Substanz gaben 0,2387 CO_2 = 13,50 pC. C und 0,0804 H_2O = 1,85 pC. H.

2) 0,4531 Grm. Substanz verloren bei 175° 0,0229 = 5,05 pC. H_2O und gaben 0,2787 Pb + PbO und 0,1177 Pb, im Ganzen 0,2674 Grm. Pb = 59,02 pC. Pb.

Durch Digeriren mit Essigsäure erhaltenes Salz.

3) 0,8775 Grm. Substanz verloren bei 175° 0,0453 = 5,16 pC. H_2O und gaben durch Glühen und Behandeln mit salpetersaurem Ammonium 0,5578 PbO = 59,03 pC. Pb.

4) 0,3099 Grm. Substanz gaben 0,1966 PbO = 58,89 pC. Pb.

Berechnet für			Gefunden			
$\overset{\prime\prime}{Pb}_3(C_6H_5O_7)_2 + 3\,H_2O$			1)	2)	3)	4)
$\overset{\prime\prime}{Pb}_3$	621	58,98	—	59,02	59,03	58,89
C_{12}	144	13,67	13,50	—	—	—
H_{16}	16	1,52	1,85	—	—	—
O_{17}	272	25,83	—	—	—	—
	1053	100,00				
$\overset{\prime\prime}{Pb}_3(C_6H_5O_7)_2$	999	94,87	—	—	—	—
$3\,H_2O$	54	5,13	—	5,05	5,16	—
	1053	100,00.				

Citronsaures Zink (dreimetallisches) stellte Heldt durch Sättigen von Citronsäure mit kohlensaurem Zink dar. Leichter

erhält man dieses Salz durch Vermischen von Na_3Ci mit $1^1/_2$ $\overset{\prime\prime}{Zn}SO_4$ und Erwärmen der Lösung, wobei es sich theils als Krystallrinde, theils als schweres Krystallpulver abscheidet. Am Besten dampft man die Lösungen völlig zur Trockne und wascht dann die Salzmasse bis zur Entfernung aller H_2SO_4 mit Wasser aus. Unter dem Mikroscope erscheint es in klinorhombischen Prismen von meist sehr undeutlicher Ausbildung krystallisirt. Es hat die von Heldt angegebene, der Formel $\overset{\prime\prime}{Zn}_3(C_6H_5O_7)_2 + 2\,H_2O$ entsprechende Zusammensetzung.

Erhitzt man essigsaures Zink mit Citronsäure, so entsteht nach kurzer Zeit ein schleimiger, dem Schwefelzink ähnlicher Niederschlag, eines wie es scheint höher metallischen Salzes. Ich konnte es leider in keinem zur Analyse tauglichen Zustande erhalten, da es sich nicht filtriren läfst und auch nicht durch Erhitzen mit Wasser weder im offenen, noch im geschlossenen Gefäfse, krystallinisch erhalten werden konnte.

Citronsaures Cadmium. — Giefst man in eine heifse Lösung von $\overset{\prime\prime}{Cd}SO_4$ eine heifse Lösung von $Na_3\bar{C}i$, so entsteht nach jedesmaligem Zufügen des Natriumsalzes eine Fällung, die aber alsbald wieder verschwindet, bis die Flüssigkeit die beiden Salze im Verhältnisse der Formeln $Na_3\bar{C}i$ zu $1^1/_2$ $\overset{\prime\prime}{Cd}SO_4$ enthält. Der bleibende Niederschlag ist zuerst amorph, schmilzt aber rasch unter der heifsen Flüssigkeit zu einer weichen, in Fäden ausziehbaren Masse zusammen, die nach mehrstündigem Erhitzen mit der Flüssigkeit auf dem Wasserbade zu einem schweren Krystallpulver zerfällt, das unter dem Mikroscope in dicken Prismen krystallisirt erscheint, wie Fig. 5 auf Taf. IV. darstellt. Dieses Salz ist in kaltem Wasser völlig unlöslich, und erweist sich bei der Analyse als der Formel $2\,\overset{\prime\prime}{Cd}_3(C_6H_5O_7)_2 + H_2O$ entsprechend zusammengesetzt.

1) 0,6757 Grm. Substanz verloren bei 100^0 0,0029 hygroscopisches Wasser, das in Abzug gebracht wurde, bei 210^0 weitere 0,0084 = 1,12 pC. H_2O.

Unter dem Mikroscope erscheinen d... 46,50 pC. Cd *).
rhombische Säulen mit abgestumpft ...unden
man den Niederschlag, der aus ... 2)
Citronsäure und essigsaurem Bl... 46,50.
Auswaschen auf dem Wasserb...
mit concentrirter Essigsäure, ...
Krystallpulver über, das ur...
prächtigen Krystallen d...
(Fig. 4 auf Tafel IV), ... erhältnifs,
mehr zersetzt wird. ... erforderlich ist,

Dieses Salz ist ... ...erschlag, der beim
mensetzung $Pb_3(C$ ... ...n, beim Stehen in viel

Durch Dige... ...sigkeit auch in der Kälte in
Salz : ...ird und dann unter dem Mikro-

1) 0,4826 ...rismen, die sehr deutlich ausgebildet
0 ... sind, bestehend erscheint. Das zuerst er-
2) 0,4... ... Salz hat die Eigenschaft, beim Erhitzen mit
...chmelzen; *das einmal krystallinisch gewordene*
D... *diese Eigenschaft nicht mehr.*

Das durch eintägiges Stehenlassen in der Fällungsflüssig-
... krystallisirt erhaltene Salz gab im lufttrockenen Zustande
... der Analyse die nachfolgenden Zahlen.

1) 0,5034 Grm. Substanz gaben 0,3018 CO_2 = 16,35 pC. C und 0,1598 H_2O = 3,53 pC. H.

2) 0,7857 Grm. Substanz verloren bei 150° 0,1386 = 18,43 pC. H_2O, bei 200° 0,1482 = 20,15 pC. H_2O **).

3) 0,8789 Grm. Substanz verloren bei 200° 0,1721 = 19,56 pC. H_2O **).

---

*) Nach Abrechnung des bei 1) entsprechend gefundenen hygroscopischen Wassers. Die Substanz wurde durch Erhitzen mit Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohre in salpetersaures Cadmium verwandelt, die Säure im Tiegel abgedampft, die trockene Salzmasse durch Glühen in CdO verwandelt und als solches gewogen.

**) Die bei 200° getrockneten Salze wurden mittelst Na_2CO_3 zersetzt, aus dem Na-Salze das Ba-Salz dargestellt und dessen characteri-

Diese Zahlen führen ... det das Salz schon bei anhalten-
... icht liefse sich auf dieses Ver-
... zur Ueberführung von Citron-

Berechn

$\overset{''}{Cd}_3(C_6H_5O_7)_2$

Cd_3	336		
	144		
	80		
	38		
	594		
$H_5O_7)_2$	714	79,86	
H_2O	180	20,14	20,15
	894	100,00	

... ischen Salzes enthalten
... ie mit den Wasch-
... t man schliefslich
... elöst und mit
... ibend wird,
... milzt, die
... ystalli-

Der unter 2) gefundene Wasserverlust bei 150° zeigt, dafs bei dieser Temperatur das Salz die Zusammensetzung des ersten, der Formel $2\,\overset{''}{Cd}_3(C_6H_5O_7)_2 + H_2O$ entsprechend, hatte.

Beim Einengen des Filtrates des in der Kälte gefällten und krystallisirten Salzes auf dem Wasserbade in einer flachen Schale erhält man krystallinische Ausscheidungen, die unter dem Mikroscope gesehen zum Theil aus nadelförmigen Prismen, zum Theil aus klinorhombischen Prismen, den Formen des Salzes $Ba_6(C_6H_5O_7)_4 + 7\,H_2O$ täuschend ähnlich sehend, bestehend erscheinen. Die Identität der Formen ist eine so grofse, dafs ich kaum zweifle, dafs hier zwei Salze vorliegen, deren Zusammensetzung den beiden neuen oben von mir besprochenen Baryumsalzen analog ist. Leider konnte ich keines der Salze allein erhalten, und überhaupt noch nicht mit genügender Sicherheit die Umstände ermitteln, die ihre Entstehung veranlassen.

Citronsaures Magnesium. — Die Untersuchung des citronsauren Magnesiums ergab, dafs zwei dreimetallische Salze

---

stische Krystallform beobachtet, um zu constatiren, dafs dieses Salz bei der Temperatur nicht schon in aconitsaures Salz übergegangen war.

2) 0,3608 Grm. Substanz gaben 0,1909 CdO = 46,50 pC. Cd *).

Berechnet für			Gefunden	
$2\,Cd_3(C_6H_5O_7)_2 + H_2O$			1)	2)
Cd_6	672	46,47	—	46,50
$C_{24}H_{20}O_{28}$	756	52,28	—	—
H_2O	18	1,25	1,12	—
	1446	100,00		

Mischt man citronsaures Natrium mit schwefelsaurem Cadmium in kalter wässeriger Lösung in dem Verhältnifs, das zur Bildung des dreimetallischen Salzes erforderlich ist, so entsteht zunächst ein amorpher Niederschlag, der beim Reiben mit dem Glasstabe sehr rasch, beim Stehen in viel Wasser oder in der Fällungsflüssigkeit auch in der Kälte in einem Tage krystallinisch wird und dann unter dem Mikroscope aus rhombischen Prismen, die sehr deutlich ausgebildet aber etwas verzerrt sind, bestehend erscheint. Das zuerst erhaltene amorphe Salz hat die Eigenschaft, beim Erhitzen mit Wasser zu schmelzen; *das einmal krystallinisch gewordene Salz hat diese Eigenschaft nicht mehr.*

Das durch eintägiges Stehenlassen in der Fällungsflüssigkeit krystallisirt erhaltene Salz gab im lufttrockenen Zustande bei der Analyse die nachfolgenden Zahlen.

1) 0,5034 Grm. Substanz gaben 0,3018 CO_2 = 16,35 pC. C und 0,1598 H_2O = 3,53 pC. H.

2) 0,7357 Grm. Substanz verloren bei 150° 0,1386 = 18,43 pC. H_2O, bei 200° 0,1482 = 20,15 pC. H_2O **).

3) 0,8789 Grm. Substanz verloren bei 200° 0,1721 = 19,56 pC. H_2O **).

---

*) Nach Abrechnung des bei 1) entsprechend gefundenen hygroscopischen Wassers. Die Substanz wurde durch Erhitzen mit Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohre in salpetersaures Cadmium verwandelt, die Säure im Tiegel abgedampft, die trockene Salzmasse durch Glühen in CdO verwandelt und als solches gewogen.

**) Die bei 200° getrockneten Salze wurden mittelst Na_2CO_3 zersetzt, aus dem Na-Salze das Ba-Salz dargestellt und dessen characteri-

Diese Zahlen führen zu der Formel

Berechnet für			Gefunden	
$\overset{''}{Cd}_3(C_6H_5O_7)_2 + 10\,H_2O$			1)	
$\overset{''}{Cd}_3$	336	37,58	—	
C_{12}	144	16,11	16,35	
H_{30}	30	3,36	3,53	
O_{24}	384	42,95	—	
	894	100,00.		
			2)	3)
$\overset{''}{Cd}_3(C_6H_5O_7)_2$	714	79,86	—	—
$10\,H_2O$	180	20,14	20,15	19,56
	894	100,00.		

Der unter 2) gefundene Wasserverlust bei 150° zeigt, dafs bei dieser Temperatur das Salz die Zusammensetzung des ersten, der Formel $2\,\overset{''}{Cd}_3(C_6H_5O_7)_2 + H_2O$ entsprechend, hatte.

Beim Einengen des Filtrates des in der Kälte gefällten und krystallisirten Salzes auf dem Wasserbade in einer flachen Schale erhält man krystallinische Ausscheidungen, die unter dem Mikroscope gesehen zum Theil aus nadelförmigen Prismen, zum Theil aus klinorhombischen Prismen, den Formen des Salzes $Ba_6(C_6H_5O_7)_4 + 7\,H_2O$ täuschend ähnlich sehend, bestehend erscheinen. Die Identität der Formen ist eine so grofse, dafs ich kaum zweifle, dafs hier zwei Salze vorliegen, deren Zusammensetzung den beiden neuen oben von mir besprochenen Baryumsalzen analog ist. Leider konnte ich keines der Salze allein erhalten, und überhaupt noch nicht mit genügender Sicherheit die Umstände ermitteln, die ihre Entstehung veranlassen.

Citronsaures Magnesium. — Die Untersuchung des citronsauren Magnesiums ergab, dafs zwei dreimetallische Salze

---

stische Krystallform beobachtet, um zu constatiren, dafs dieses Salz bei der Temperatur nicht schon in aconitsaures Salz übergegangen war.

existiren, welche je nach ihrer Abstammung verschiedenen Krystallwassergehalt und verschiedene Krystallform besitzen und, so weit meine Erfahrungen reichen, nicht in einander übergeführt werden können.

Heldt erhielt das erste dieser Salze durch Sättigen von wässeriger Citronsäure mit $\overset{''}{M}gCO_3$ (ob in der Kälte oder Wärme ist nicht gesagt) und Erstarrenlassen der Lösung oder Fällung mit Alkohol als voluminöses Pulver (einmal als krystallinische Kruste) von der Zusammensetzung $\overset{''}{M}g_3(C_6H_5O_7)_2 + 14\,H_2O$. Bei 150° entsprach seine Zusammensetzung der Formel $\overset{''}{M}g_3(C_6H_5O_7)_2 + H_2O$. Wittstein und Delabarre fanden die Zusammensetzung der durch Eindampfen einer Lösung von Magnesia in Citronsäure erhaltenen Salzmasse der Formel $\overset{''}{M}g_3(C_6H_5O_7)_2 + 11\,H_2O$ entsprechend.

Digerirt man Citronsäurelösung in der Siedehitze mit überschüssigem kohlensaurem Magnesium, filtrirt und dampft auf dem Wasserbade zur Trockne ein, so erhält man eine sich hart an die Gefäfswände ansetzende Salzmasse.

Die nachfolgenden Analysen mit Material von drei verschiedenen Darstellungen herrührend lassen das Salz als eine Verbindung von dreimetallischem mit viermetallischem Salze erscheinen, dessen Formel

$$\overset{''}{M}g_3(C_6H_5O_7)_2 + \overset{''}{M}g_2(C_6H_4O_7) + 8\,H_2O$$

besser die nachstehende Gestalt erhält :

$$\overset{''}{M}g_5H_2(C_6H_4O_7)_3 + 8\,H_2O.$$

	Grm. Substanz	Grm. MgO	pC. Mg	Grm. H_2O	pC. H_2O
1)	0,6091	0,1473	14,51	—	—
2)	0,4029	0,0971	14,46	—	—
3)	0,4213	0,1021	14,54	0,0745 (bei 175°)	17,68
4)	0,3932	0,0959	14,63	—	—
5)	0,6995	0,1678	14,40	—	—

Berechnet für			Gefunden				
$\overset{\prime\prime}{Mg}_5H_2(C_6H_4O_7)_3 + 8\,H_2O$			1)	2)	3)	4)	5)
$\overset{\prime\prime}{Mg}_5$	120	14,45	14,51	14,46	14,54	14,63	14,40
$C_{18}H_{14}O_{21}$	566	68,20	—	—	—	—	—
$8\,H_2O$	144	17,35	—	—	17,68	—	—
	830	100,00.					

Es ist demnach wahrscheinlich, dafs Heldt sein Salz durch Sättigen von Citronsäurelösung mit $\overset{\prime\prime}{Mg}CO_3$ in der Kälte dargestellt habe.

Sehr beachtenswerth erscheint das Verhalten von $\overset{\prime\prime}{Mg}SO_4$ zu $Na_3\bar{Ci}$. Mischt man beide Salze in concentrirter wässeriger Lösung in einem den Formeln $2\,\overset{\prime\prime}{Mg}SO_4$ und $Na_3\bar{Ci}$ entsprechenden Verhältnisse und erhitzt nur kurze Zeit zum Sieden, oder noch besser im zugeschmolzenen Rohre auf 120°, *so verschwindet die neutrale Reaction, die vorher beiden Salzen eigen war, und die Flüssigkeit reagirt nun entschieden sauer.* Die Reaction tritt so sicher und rasch ein, dafs sie sich zu einem Collegienversuche eignen würde, um zu zeigen, wie aus zweien, s. g. neutralen Salzen ein saures und ein basisches entstehen, *und beide in einer Lösung neben einander existiren können.* Die Reaction ist offenbar eine analoge, wie die zwischen $\overset{\prime\prime}{Cu}SO_4$ und $Na_3\bar{Ci}$. Indessen war es mir nicht möglich, das entstandene Magnesiumsalz zu isoliren, da alle Fällungsmittel auch zugleich das Na_2SO_4 mitfällen.

Dampft man die Lösung der beiden Salze auf dem Wasserbade bis zur völligen Trockne ein, und zieht nun die Salzmasse mit kaltem Wasser aus, so *reagiren die Waschwasser wieder völlig neutral*, und das zurückbleibende schwerlösliche Magnesiumsalz ist *kein viermetallisches*, sondern *eine neue Combination des dreimetallischen Salzes*, welche unter dem Mikroscope in grofsen sechsseitigen Prismen mit aufgesetzter Pyramide krystallisirt erscheint. Das Salz läfst sich leicht von dem anhängenden Sulfate mittelst kalten Wassers be-

existiren, welche je nach ihrer A[...] ...chwasser wieder zur
Krystallwassergehalt und versch[...] Wasser aus, so ge-
und, so weit meine Erfahrung [...] e des neuen Salzes
übergeführt werden können. [...] peration ist n[...]

Heldt erhielt das er[...] ne ganz
wässeriger Citronsäure [...] Lös[...]
Wärme ist nicht ge[...]
oder Fällung mit A[...] dafs in ei[...]
krystallinische Kr[...] ...urelösung noch einen N[...]
+ 14 H_2O. Be[...] ...st man alsdann mit Alkohol aus,
Formel Mg_3(C[...] ...ag in Wasser auf und engt die Lösung
fanden die [...] ...rbade zu einem kleinen Volume ein, so erhält
Lösung [...] Salz als krystallinisches Pulver und in Stücken.
der Fo[...] diese Weise dargestellt erscheinen seine Formen unter
[...] dem Mikroscope weit besser ausgebildet und gröfser, als die
üb[...] Formen des nach der ersten Darstellungsweise erhaltenen
Salzes, so dafs man bei nur oberflächlicher Betrachtung und
bei der grofsen Mannigfaltigkeit der Formen beide für ganz
verschieden halten könnte.

Analysen des aus $\overset{''}{Mg}SO_4$ oder $Na_3\bar{C}i$ dargestellten, durch Pressen zwischen Fliefspapier lufttrocken erhaltenen Salzes mit Material, das von verschiedenen Darstellungen herrührte.

	Grm. Substanz	Grm. H_2O b. 210°	pC. H_2O	Grm. MgO	pC. Mg
1)	0,8914	0,2296	26,89	0,1751	11,79
2)	0,2414	—	—	0,0473	11,76
3)	0,3794	0,1003	26,43	—	—

Analysen des aus $\overset{''}{Mg}(C_2H_3O_2)_2$ und $C_6H_8O_7$ erhaltenen, ebenso getrockneten Salzes :

		Grm. Substanz	Grm. Verlust bei 210°	pC. H_2O	Grm. MgO	pC. Mg
Erste Darstellung	4)	0,3304	0,0876	26,52	0,0676	12,31
	5)	0,3110	—	—	0,0636	12,28
Zweite Darstellung	6)	0,3342	—	—	0,0645	11,58
	7)	0,3451	0,0928	26,89	0,0660	11,82
	8)	0,4424	0,1152	26,04	0,0897	12,14

ad 6) Substanz w
erhitzt w
nicht ve

ad 7) Die Sub
gleiche
glasgl
War a

$Na(C_2H_3O_2)$ und Citronsäure :

0°	pC. H_2O	Grm. Mn_3O_4	pC. Mn
	3,58	0,1533	21,98
	—	0,0677	21,93

und $C_6H_8O_7$:

Mn_3O_4 pC. Mn
21,63.

C_{12}...
9 H_2O

	Gefunden		
	3)	4)	5)
	21,98	21,93	21,63
—	—	—	—
61..		—	—

Gefunden

1)	2)	3)	4)	5)	6)
11,79	11,76	—	12,31	12,28	11,58
—	—	—	—	—	—
26,89	—	26,43	26,52	—	—

...n Mangan
... H_8O_7 zu
...ystall-
...sen
26,89

Löst man das Salz vollkommen in heifsem Wasser auf, und dampft dann auf dem Wasserbade bis zur Trocknifs ein, so erscheint der Rückstand in schiefen Säulchen krystallisirt, die unter dem Mikroscope nicht gut zu erkennen sind.

Die nachfolgenden Magnesiumbestimmungen, die ich von diesem Salze ausführte, ergaben seine Zusammensetzung als der Formel $2\overset{''}{Mg}_3(C_6H_5O_7)_2 + 11 H_2O$ entsprechend.

	Grm. Substanz	pC. MgO	pC. Mg	die Formel verlagt
1)	0,3454	0,0770	13,38	13,11 pC. Mg
2)	0,2149	0,0472	13,18	

Dieses Salz enthält demnach gerade nur halb so viel Krystallwasser, als das auf dieselbe Weise dargestellte Salz von Wittstein und Delabarre.

Citronsaures Mangan. — In Widerspruche mit Heldt's Angabe, Manganlösungen würden durch citronsaures Natrium nicht gefällt, fand ich, dafs wenn man $2\overset{''}{Mn}SO_4$ mit $2 Na_3\overline{Ci}$ in wässeriger Lösung erhitzt, bei einer gewissen Concen-

tration ein krystallinischer, weifser, im trockenen Zustande schwach gelblicher Niederschlag erhalten wird, der aus mikroscopischen, sehr gleichförmig ausgebildeten Prismen besteht, und identisch ist mit dem zweimetallischen Mangansalze, das Heldt durch Sättigen von Citronsäure mit kohlensaurem Mangan erhielt. Die Entstehung dieses Salzes aus der Lösung zweier „neutraler" Salze wird durch eine analoge Umsetzung bedingt, wie die zwischen schwefelsaurem Kupfer und citronsaurem Natrium; sie läfst sich durch folgende Gleichung interpretiren :

$$2\overset{''}{Mn}SO_4 + 2Na_3(C_6H_5O_7) = \overset{''}{Mn}H(C_6H_5O_7) + MnNa_2(C_6H_5O_7) + 2Na_2SO_4.$$

Um das Salz zu gewinnen, dampfte ich nach dem Vermischen die Salzlösungen auf dem Wasserbade bis zur Trocknifs ein, und wusch die trockene Salzmasse so lange mit Wasser aus, bis dieses und der ungelöste Rückstand keine Reaction auf Schwefelsäure mehr zeigten.

Dasselbe Salz erhielt ich auch durch Erhitzen von essigsaurem Mangan mit Citronsäure, in dem Verhältnisse, das die Formel des Salzes verlangt, und auf analoge Weise wie das viermetallische Kupfersalz durch Erhitzen von $\overset{''}{Mn}SO_4$, $Na(C_2H_3O_2)$ und $C_6H_8O_7$. Die Krystallformen der nach den drei Methoden gewonnenen Salze erwiesen sich als völlig unter sich und mit der Form des von Heldt aus Citronsäure und $\overset{''}{Mn}CO_3$ erhaltenen Salzes identisch. Trotzdem führen die nachfolgenden Bestimmungen zu der durch die Formel $2\overset{''}{Mn}H_2(C_6H_4O_7) + H_2O$ ausgedrückten Zusammensetzung, während Heldt's Salz der Formel $\overset{''}{Mn}H_2(C_6H_4O_7) + H_2O$ entspricht, wie eine unten mitzutheilende Analyse bestätigt.

I. Salz aus $\overset{''}{Mn}SO_4$ uud Na_3Ci.

	Grm. Substanz	Grm. Mn_3O_4	pC. Mn
1)	0,2507	0,0755	21,72
2)	0,4283	0,1286	21,66.

II. Salz aus $\overset{\prime\prime}{Mn}SO_4$, $Na(C_2H_3O_2)$ und Citronsäure:

	Grm. Substanz	Verlust bei 230°	pC. H_2O	Grm. Mn_3O_4	pC. Mn
3)	0,5031	0,0180	3,58	0,1533	21,98
4)	0,2297	—	—	0,0677	21,93

III. Salz aus $\overset{\prime\prime}{Mn}(C_2H_3O_2)_2$ und $C_6H_8O_7$:

	Grm. Substanz	Grm. Mn_3O_4	pC. Mn
5)	0,3345	0,1003	21,63.

Berechnet für			Gefunden				
$2\,\overset{\prime\prime}{Mn}H_2(C_6H_4O_7) + H_2O$			1)	2)	3)	4)	5)
$\overset{\prime\prime}{Mn}_2$	110,4	21,72	21,72	21,66	21,98	21,93	21,63
$C_{12}H_{12}O_{14}$	380	74,74	—	—	—	—	—
H_2O	18	3,54	—	—	3,58	—	—
	508,4	100,00.					

Erhitzt man die Lösungen von essigsaurem Mangan und Citronsäure im Verhältnisse der Formeln $C_6H_8O_7$ zu $1^1/_2\,\overset{\prime\prime}{Mn}(C_2H_3O_2)_2$, so scheidet sich bald ein Salz als Krystallpulver und in Rinden von licht rosenrother Farbe aus, dessen Formen unter dem Mikroscope als verzerrte rhombische Prismen, mithin gänzlich verschieden von den Formen des zweimetallischen Salzes erscheinen (Fig. 6 und 7 auf Tafel IV.).

Dieses Salz erwies sich als *das bisher unbekannte dreimetallische Mangansalz der Citronsäure* und der Formel $\overset{\prime\prime}{Mn}_3H_2(C_6H_4O_7)_2 + 9\,H_2O$ entsprechend zusammengesetzt, die der Formel des oben beschriebenen neuen dreimetallischen Magnesiumsalzes entspricht *).

Das durch Pressen zwischen Fliefspapier trocken erhaltene Salz verlor über H_2SO_4 nicht an Gewicht, und gab bei der Analyse folgende Zahlenwerthe:

	Grm. Substanz	Grm. Mn_3O_3	pC. Mn
1)	0,4742	0,1538	23,39
2)	0,4069	0,1307	23,16.

*) Danach ist die Angabe von Berzelius (Lehrb. 5. Aufl. IV, 147), das neutrale Mangansalz der Citronsäure sei dem Talkerdesalz ähnlich und wie dieses gummiartig, zu berichtigen.

	Grm. Substanz	Grm. CO_2	pC. C	Grm. H_2O	pC. H
3)	0,4567	0,3337	19,93	0,1786	4,35
4)	0,4759	0,3474	19,91	0,1855	4,33

Berechnet für			Gefunden			
$\overset{''}{Mn}_3(C_6H_5O_7)_2 + 9H_2O$			1)	2)	3)	4)
$\overset{''}{Mn}_3$	165	23,41	23,39	23,16	—	—
C_{12}	144	20,43	—	—	19,93	19,91
H_{28}	28	3,97	—	—	4,35	4,33
O_{23}	368	52,19	—	—	—	—

Dieses dreimetallische citronsaure Mangan ist durch höchst unerwartete und auffallende Eigenschaften characterisirt. Wird es längere Zeit auf 130° erhitzt, so verliert es sein Krystallwasser, fängt aber auch gleichzeitig an schon bei dieser Temperatur die Elemente von H_2O zu verlieren und in aconitsaures Salz überzugehen. Wird es, nachdem es in aconitsaures Salz übergegangen ist, noch länger auf 150° erhitzt, so findet plötzlich Zersetzung unter Verpuffung statt. Vorher kann es auf 210° erhitzt werden, ohne Zersetzung zu erleiden.

1) 0,5425 Grm. Substanz verloren bei 150° 0,1286 = 23,71 pC. H_2O, bei 200° 0,1443 = 26,48 pC. H_2O.

2) 0,5098 Grm. Substanz verloren bei 120° 0,1116 = 21,89 pC. H_2O, bei 160° 0,1272 = 24,96 pC. H_2O.

3) 0,4742 Grm. Substanz verloren bei 210° 0,1205 = 25,46 pC. H_2O.

Berechnet			1)	2)
$\overset{''}{Mn}_3(C_6H_5O_7)_2$	543	77,02	—	—
$9H_2O$	162	22,98	23,71	21,98
	705	100,00.		

Die Wägungen bei 160 und 210° zeigen, dafs das Salz bei diesen Temperaturen in aconitsaures Salz übergegangen war. Es hätte verlieren müssen :

	Gefunden		
pC. H_2O	1)	2)	3)
25,54	26,48	24,90	25,46.

Denselben Verlust erleidet das Salz schon bei anhaltendem Erhitzen auf 130°. Vielleicht liefse sich auf dieses Verhalten eine vortheilhafte Methode zur Ueberführung von Citronsäure in Aconitsäure gründen.

Die Mutterlaugen dieses dreimetallischen Salzes enthalten noch reichlich Mangan. Dampft man sie mit den Waschwassern auf dem Wasserbade ein, so erhält man schliefslich eine braune zähe Masse, die in Wasser gelöst und mit Alkohol versetzt, bis die entstehende Fällung bleibend wird, beim Umrühren zu einer zähen Masse zusammenschmilzt, die nach längerem Stehen in der Flüssigkeit hart und krystallinisch wird.

Die geschmolzene Masse gab lufttrocken die nachstehenden Zahlenwerthe :

1) 0,2623 Grm. Substanz verloren bei 115° 0,0626 = 23,86 pC. H_2O; bei 210° hatte das Salz zuletzt 0,0724 = 27,59 pC. H_2O verloren, ohne Zersetzungserscheinungen gezeigt zu haben. Ferner wurden 0,0887 Mn_3O_4 = 24,39 pC. Mn erhalten.

2) 0,4171 Grm. Substanz gaben 0,1391 Mn_3O_4 = 24,05 pC. Mn.

Aus dem Filtrate der kalt mit kohlensaurem Mangan gesättigten Citronsäure krystallisirt aus der zähflüssigen braunen, durch Abdampfen erhaltenen Masse ein Salz in mikroscopischen klinorhombischen Tafeln, das nach längerem Erhitzen mit Wasser auf dem Wasserbade lufttrocken die nachstehenden Zahlen lieferte, welche mit den eben angeführten übereinstimmen und zeigen, dafs beide Salze isomere Verbindungen von dreimetallischem mit viermetallischem Salze sind, und sich durch die Formel

$$\overset{''}{Mn}_3(C_6H_5O_7)_2 + \overset{''}{Mn}_2(C_6H_4O_7) + 15H_2O = \overset{''}{Mn}_5H_2(C_6H_4O_7)_3 + 15H_2O$$

ausdrücken lassen.

3) 0,2229 Grm. Substanz verloren bei 160° 0,0525 = 23,56 pC. H_2O und gaben 0,0760 Mn_3O_4 = 24,60 pC. Mn.

4) 0,3441 Grm. Substanz gaben 0,1165 Mn_3O_4 = 24,61 pC. Mn.

Berechnet für			Gefunden			
$\overset{\prime\prime}{Mn}_5H_2(C_6H_4O_7)_3 + 15\,H_2O$			1)	2)	3)	4)
$\overset{\prime\prime}{Mn}_5$	275	24,53	24,39	24,05	24,60	24,61
$C_{18}H_{14}O_{21}$	576	51,39	—	—	—	—
$15\,H_2O$	270	24,08	23,86	—	23,56	—
	1121	100,00.				

Dieses Salz besitzt, wenn man von dem Krystallwassergehalt absieht, eine dem aus $\overset{\prime\prime}{Mg}CO_3$ und $H_3\bar{C}i$ erhaltenen Magnesiumsalze $\overset{\prime\prime}{Mg}_5H_2(C_6H_4O_7)_3 + 8\,H_2O$ analoge Constitution.

Löst man die durch Fällen mit Alkohol aus den Mutterlaugen des dreimetallischen Salzes gewonnene zähe Masse wieder in Wasser auf, worin sie leicht löslich ist, und erhitzt die verdünnte wässerige Lösung längere Zeit auf dem Wasserbade, so tritt eine Zersetzung des Salzes ein unter Ausscheidung eines neuen unlöslichen mikrokrystallinischen Salzes, dessen Analyse die folgenden Werthe lieferte.

	Grm. Substanz	Grm. H_2O bei 170°	pC. H_2O	Grm. Mn_3O_4	pC. Mn
1)	0,6082	0,1372	22,56	—	—
2)	0,3942	0,0879	22,30	—	—
3)	0,5679	—	—	0,2084	26,46
4)	0,4652	—	—	0,1713	26,56.

Diese Zahlen führen zu der durch die Formel

$$\overset{\prime\prime}{Mn}_3(C_6H_5O_7)_2 + 2\,\overset{\prime\prime}{Mn}_2(C_6H_4O_7) + 18\,H_2O = \overset{\prime\prime}{Mn}_7H_2(C_6H_4O_7)_4 + 18\,H_2O$$

ausgedrückten Zusammensetzung, welche, abgesehen von dem Krystallwassergehalt, analog der des Strontiumsalzes $\overset{\prime\prime}{Sr}_7H_2(C_6H_4O_7)_4 + 11\,H_2O$ ist.

Berechnet für			Gefunden			
$\overset{\prime\prime}{Mn}_7H_2(C_6H_4O_7)_4 + 18\,H_2O$			1)	2)	3)	4)
$\overset{\prime\prime}{Mn}_7$	385	26,31	—	—	26,46	26,56
$H_2(C_6H_4O_7)_4$	754	51,55	—	—	—	—
$18\,H_2O$	324	22,14	22,56	22,30	—	—
	1463	100,00.				

Dieses Salz zersetzt sich schon bei 150°, wenn es einmal sein Krystallwasser verloren hat. Es geht dabei nicht erst in aconitsaures Salz über.

Trägt man in wässerige Citronsäurelösung, die auf dem Wasserbade erwärmt wird, kohlensaures Mangan ein, bis kein Aufbrausen mehr bemerkbar wird, so besteht die unlöslich ausgeschiedene, in mikroscopischen Prismen krystallisirte Verbindung aus dem Heldt'schen zweimetallischen Salze.

0,6871 Grm. Substanz gaben 0,1650 Mn_3O_4 = 20,98 pC. Mn.

Die Formel von Heldt's Salz $MnH(C_6H_5O_7) + H_2O$ verlangt 20,91 pC. Mn.

Kocht man aber wässerige Citronsäure mit überschüssigem kohlensaurem Mangan, so können je nach der Zeit der Einwirkung und dem Mengenverhältnisse der beiden Körper nach einander das dreimetallische Salz, die Verbindung des dreimetallischen Salzes mit 1 Mol. des viermetallischen und die Verbindung von 1 Mol. des dreimetallischen mit 2 Mol. des viermetallischen Salzes erhalten werden. Im letzteren Falle ist alles an Citronsäure gebundene Mangan in Lösung, die dadurch tiefroth gefärbt erscheint, und es werden die betreffenden Salze theils durch freiwillige Krystallisation der eingeengten Flüssigkeit, theils durch Erhitzen dieser mit Wasser gewonnen, wie ich es oben angegeben habe. In den letzten Mutterlaugen scheint das reine viermetallische Salz gelöst zu sein; die Manganbestimmungen, welche ich von solchem Salze ausführte, stimmen am nächsten mit der Formel eines viermetallischen Salzes überein.

Citronsaures Silber. — Man nahm bisher an, dafs dieses Salz sich beim Kochen mit Wasser nicht verändere. Ich fand, dafs es dadurch allerdings leicht Zersetzung erleidet. wenn nur wenig Wasser mit einer grofsen Menge des Salzes gekocht oder so viel concentrirte Ammoniakflüssigkeit zugesetzt wird, um alles citronsaure Silber zu lösen. Als ich 400 Grm. citronsaures Silber so lange mit überschüssigem Ammoniak kochte, bis sich kein Silber mehr ausschied, und nur noch kleine Mengen desselben in Lösung geblieben waren,

das Filtrat mit Schwefelammonium versetzte, wieder filtrirte und eindampfte, blieben nur Spuren eines schmutzig aussehenden, sauer reagirenden, beim Stehen theilweise erstarrenden Ammoniumsalzes (?) zurück, dessen Menge zu gering war, um seine Natur ermitteln zu können. Es war somit fast die ganze nicht unbeträchtliche Menge angewandter Citronsäure in Form von flüchtigen, wahrscheinlich stickstoffhaltigen Producten verschwunden, die unmöglich bloſs aus kohlensaurem Ammonium bestehen konnten. Falls es mir gelingen sollte, dieselben in einer zur Untersuchung hinreichenden Menge zu erhalten, werde ich später eingehend über dieselben berichten.

Die Ergebnisse der vorstehenden Arbeit glaube ich in folgende Sätze zusammenfassen zu können.

Da unzweifelhaft auch ein viertes Wasserstoffatom der Citronsäure auf ganz dieselbe Weise wie die drei übrigen durch Metalle ersetzbar ist, so kann die Citronsäure in der bisher üblichen Auffassungsweise nicht mehr für dreibasisch oder dreimetallisch gelten; dennoch läſst sich nicht verkennen, daſs dieses vierte Wasserstoffatom weniger leicht ersetzt werden kann, als die drei übrigen. Daneben steht gleichsam zur Entkräftung etwa daraus sich ableitender Bedenklichkeiten die Reaction von schwefelsaurem Mangan und citronsaurem Natrium.

Es läſst sich absolut kein principieller Unterschied in der Ersetzungsweise der verschiedenen Wasserstoffatome nachweisen. Um eine Erklärung dieser scheinbaren Widersprüche zu gewinnen, müssen wir zunächst die Frage beantworten: wodurch ist die Basicität einer Säure überhaupt bedingt?

Nach unseren heutigen Anschauungen bekanntlich durch die Anzahl der an Carbonyl gebundenen Hydroxylatome.

Lösen wir die von Kolbe mit feinem Sinn für die Citronsäure aufgestellte Formel völlig auf, so gewinnt sie die nachstehende Gestalt:

```
          O—H
          |
     H—C—O—C—O—H
          |     |
     H—C—O—C—O—H
          |     |
     H—C—O—C—O—H
          |
          H
```

Man sieht drei Hydroxylatome rechts an Kohlenstoff gebunden, der nur mit Sauerstoff (zu Carbonyl) verbunden ist. Der Wasserstoff dieser ist der am leichtesten vertretbare, in den gewöhnlichen dreimetallischen Salzen der Citronsäure vertretene. Oben links ist ein viertes Hydroxylatom an Kohlenstoff gebunden, der durch eine Affinität mit einem Wasserstoffatome, durch eine andere mit dem benachbarten Sauerstoffatome verbunden ist. Jedes der mittleren Sauerstoffatome wirkt aber auch mit der Hälfte seiner Intensität auf die links damit verbundenen Kohlenstoffatome und die mit diesen verbundenen Wasserstoffatome, und befähigt die letzteren dadurch, allerdings in einem sehr schwachem Grade, zur Vertretbarkeit. Das obere Kohlenstoffatom links ist wie die drei Kohlenstoffatome rechts zweimal mit Sauerstoff verbunden. Deshalb wird das oben links an Sauerstoff zu Hydroxyl gebundene Wasserstoffatom ebenfalls vertretbar sein müssen, wenn auch nicht so leicht wie die Wasserstoffatome rechts, weil in der Sphäre dieses Kohlenstoffatomes noch ein Wasserstoffatom (das oberste links) schwächend wirkt. Dieses oberste Wasserstoffatom ist das in dem viermetallischen Kupfersalze vertretene.

Nur sehr gering wird der Einflufs sein können, den der Sauerstoff auf die zwei oberen Wasserstoffatome links ausübt. Doch immerhin noch grofs genug, um unter günstigen

Umständen eine Vertretung zu veranlassen. Diese ist in dem fünf- und dem sechsmetallischen Bleisalze von Heldt und Berzelius wirklich erfolgt.

Am Schwächsten wird die Wirkung des Sauerstoffs auf die zwei unteren Wasserstoffatome links sein können, weil sich hier die halbe Wirkung eines Sauerstoffatomes auf die zwei, demselben Kohlenstoffatome zugehörigen Wasserstoffatome vertheilen mufs. Es sind diejenigen Wasserstoffatome, welche bis jetzt nicht ersetzt worden sind und wohl kaum ersetzt werden dürften.

Durch analoge Betrachtungen finden Thatsachen ähnlicher Art ihre Erklärung. So auch die Vertretung von 4 Wasserstoffatomen im wasserfreien weinsauren Antimonyl-Kalium, die Ersetzbarkeit von Wasserstoff durch Natrium im essigsauren Aethyl.

In der Absicht, diese Ansichten noch weiter zu prüfen, will ich versuchen, in den höher metallischen Salzen der Citronsäure durch Einwirkung von Jodäthyl mehr als drei Wasserstoffatome auch durch Alkoholradicale zu ersetzen. Ich hoffe, bald über das Resultat dieser Versuche berichten zu können.

Jedenfalls werden sich unsere Begriffe von Basicität ändern und den täglich sich mehrenden neuen Erfahrungen anpassen müssen. Ein entscheidender Anfang dazu wurde von Kekulé gemacht, indem er durch Aufstellung des Begriffs der Atomigkeit der Säuren den alten Begriff von Basicität erweiterte. Allein auch diese Erweiterung genügt heute nicht mehr.

Eine entgültige Definition dafür wird sich aber erst aufstellen lassen, nachdem noch an einer gröfseren Reihe von Säuren analoge Beobachtungen werden gemacht, und insbesondere die Frage wird entschieden sein, wie viel Wasser-

stoffatome einer jeden Säure im Maximum durch Metalle vertretbar sind.

Schliefslich mache ich noch darauf aufmerksam, dafs alle von mir untersuchten Salze der Citronsäure, wenn man keine Bruchtheile von Wassermoleculen in denselben annimmt, was ich für unstatthaft halte, nicht weniger als zwei Citronsäurereste ($C_6H_5O_7$) enthalten, zwei derer drei, und zwei derer sogar vier. Diefs scheint darauf hinzudeuten, dafs die Citronsäure in diesen Salzen eine eigenthümliche Condensation erfahren habe. Besonders gilt diefs von den Salzen:

$$\overset{''}{Ba}_3(C_6H_5O_7)_2 + 7\,H_2O$$
$$\overset{''}{Ba}_6(C_6H_5O_7)_4 + 7\,H_2O$$
$$\overset{''}{Ba}_5H_2(C_6H_5O_7)_4 + 7\,H_2O.$$

Fast wie eine Anomalie erscheint es, dafs das citronsaure Blei beim Erhitzen mit verdünnter Essigsäure im Gegensatze zu den übrigen Salzen mehr Krystallwasser aufnimmt.

Notiz über citraconsaures Calcium;

von *Demselben.*

Das citraconsaure Calcium wurde von Lassaigne (Ann. de chim. et de physique [2] XXI, 290 ff.) als ein in baumförmig vereinigten Nadeln krystallisirendes Salz beschrieben, dessen Zusammensetzung der Formel $\overset{''}{Ca}(C_5H_4O_4) + 4\,H_2O$ entspreche, während die neueren Lehr- und Handbücher es als nicht krystallisirbar, zu einer amorphen Masse eintrocknend bezeichnen. Als ich dieses Salz in der letzten Zeit wiederholt darstellte, um es mit dem ähnlich zusammengesetzten pyrhydrocitronsauren Calcium vergleichen zu können, beob-

achtete ich die Verhältnisse, unter denen es amorph oder krystallisirt erhalten werden kann.

Dampft man die durch Sättigen der freien Säure mit Kalkwasser erhaltene Lösung auf dem Wasserbade bis zur Trocknifs ein, so erhält man das amorphe oder doch nicht erkennbar krystallinische Salz. Löst man dieses in gerade so viel Wasser von gewöhnlicher Temperatur, als eben zu seiner Lösung nothwendig ist, und überläfst die Lösung der freiwilligen Verdunstung, so beginnt die Krystallisation gewöhnlich schon nach einem Tage und schreitet rasch voran. Die Krystalle erscheinen entweder treppenförmig aneinander gereiht, oder in strahlig gruppirten Nadeln und von perlmutterartigem Glanze. Die Form der Krystalle ist wegen der innigen Verwachsung der Individuen auch unter dem Mikroscope nicht zu erkennen. Will man die Krystalle sammeln, so ist es zweckmäfsig, sie in kurzen Zeiträumen aus der Flüssigkeit herauszunehmen und zu trocknen, da die Lösung besonders während des Sommers leicht schimmelt.

Löst man das amorphe Salz nicht völlig in Wasser auf, so krystallisirt nur ein Theil desselben in der beschriebenen Weise. War aber das Salz durch Eindampfen auf dem Wasserbade zu einer gröfseren Concentration gebracht, als der Löslichkeit bei gewöhnlicher Temperatur entspricht, so erhält man beim Erkalten nur amorphes Salz.

Die zur Darstellung des Salzes verwendete Säure war durch zweimalige Destillation rein, das krystallisirte Salz durch Pressen zwischen Fliefspapier trocken erhalten worden.

1) 0,3711 Grm. Substanz gaben 0,0810 CaO = 15,59 pC. Ca.

2) 0,5127 Grm. Substanz verloren bei 175° 0,1761 = 34,34 pC. H_2O und gaben 0,1126 CaO = 15,68 pC. Ca.

Diese Zahlen ergeben für die Zusammensetzung des Salzes die Formel $\overset{''}{Ca}(C_5H_4O_4) + 5 H_2O$.

Berechnet für			Gefunden	
$\overset{''}{Ca}(C_5H_4O_4) + 5\,H_2O$			1)	2)
$\overset{''}{Ca}$	40	15,51	15,59	15,68
$C_5H_4O_4$	128	49,61	—	—
$5\,H_2O$	90	34,88	—	34,34
	258	100,00.		

Da das Salz an der Luft ungemein leicht vermittert und trübe wird, diese Eigenschaft auch die Ursache der kleinen Differenzen der Zahlen der zweiten Analyse mit den berechneten Werthen ist, so wird es sehr wahrscheinlich, dafs Lassaigne schon theilweise verwittertes Salz analysirt und deshalb 1 Mol. H_2O zu wenig gefunden habe.

Ueber die Zersetzung einiger organischen Silbersalze durch Kochen mit Wasser;

von *Demselben.*

Aepfelsaures Silber zersetzt sich beim Kochen mit Wasser sehr leicht unter Ausscheidung von Silber. Es war von Interesse, die Producte dieser Umsetzung kennen zu lernen, weil diese in sehr verschiedener Weise vor sich gehen kann. Traten einfach 2 Ag aus, so hatte der Rest die Zusammensetzung von Oxymaleïnsäure oder von Weinsäureanhydrid :

$$Ag_2(C_4H_4O_5) = Ag_2 + C_4H_4O_5.$$

Aufser diesem einfachsten Falle konnte auch die Abscheidung von Kohlenstoff in Form von Kohlensäure und die Entstehung einer kohlenstoffärmeren Säure, etwa von Malonsäure, erwartet werden.

Als ich äpfelsaures Silber so lange in einem Kolben mit Wasser kochte, bis nur noch Spuren von Silber in Lösung

waren, die ich ausfällte und dann eindampfte, erhielt ich reichliche Mengen einer Säure, die sich nicht von Aepfelsäure unterschied. Als ich den Versuch unter Zusatz von Ag_2O wiederholte, war das Resultat kein anderes. Die Identität der wiedergewonnenen Säure mit Aepfelsäure wurde auch durch die Analyse ihres Bleisalzes festgestellt.

Weinsaures Silber wurde der gleichen Behandlung unterworfen und dabei beobachtet, dafs die entweichenden Wasserdämpfe deutlich sauer reagirten. Darauf wurde der Versuch mit einem Liebig'schen Destillationsapparat unter Anwendung von 200 Grm. weinsaurem Silber wiederholt und das Destillat mit Barytwasser neutralisirt. Dadurch wurde ein sich sogleich ausscheidendes amorphes Baryumsalz erhalten, das sich als *kohlensaures Baryum* erwiefs. Aus dem Filtrate dieses Salzes aber wurde durch Eindampfen noch ein zweites Baryumsalz gewonnen, das in mikroscopischen, an einem Ende zugespitzten Nadeln krystallisirt war, dessen Menge aber kaum einige Zehntel Gramme betrug, so dafs ich auf eine eingehende Untersuchung verzichten mufste.

Im Destillationsrückstande fand sich auch nach öfters wiederholten Destillationen stets noch Silber in Lösung. Nach dem Ausfällen desselben und Eindampfen des Filtrates wurde die gröfsere Menge der angewandten Weinsäure unverändert wiedergewonnen, und ihre Identität auch durch eine Analyse des Baryumsalzes festgestellt.

Ich beabsichtige, im Anschlusse an diese Versuche die Zersetzung des weinsauren Silbers in alkalischer Lösung zu studiren und auch aconitsaures Silber in die Versuchsreihe aufzunehmen.

Ueber Chlorjodplatin;

von *Demselben*.

Löst man Platin zusammen mit eben so viel Jod in Königswasser, als nöthig wäre, um Platinjodid zu bilden, und dampft die Lösung auf dem Wasserbade vorsichtig ein, bis keine sauren Dämpfe mehr entweichen, so erhält man beim Erkalten über Schwefelsäure eine in grofsen ziegelrothen Säulen krystallisirende Verbindung, deren Eigenschaften weder mit denen des Platinchlorids, noch mit denen des Platinjodids übereinstimmen. Die naheliegende Vermuthung, sie möge eine Chlorjodplatinverbindung sein, wurde durch die Analyse bestätigt, welche zu der durch die Formel $Pt^{IV}J_2Cl_2$ ausgedrückten Zusammensetzung führte.

Die Bestimmung des Chlor- und Jodgehalts war mit Schwierigkeiten verbunden, da Chlor und Jod aus ihren Platinverbindungen durch Silberlösung nicht gefällt werden können, ohne dafs sich die von Comaille beschriebenen platinhaltigen Doppelverbindungen bilden. Die Ausscheidung des Platins mittelst Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium läfst sich gleichfalls in keiner für die Analyse geeigneten Art ausführen. Nach verschiedenen unbefriedigenden Versuchen fand ich es geeignet, die Substanz mit einem grofsen Ueberschusse von reinem kohlensaurem Kalium vorsichtig zu glühen, die Masse alsdann in Wasser zu lösen, das ausgeschiedene Platin abzufiltriren, und aus dem mit Salpetersäure schwach angesäuerten Filtrate Chlor und Jod mit Silberlösung auszufällen. Da der Platingehalt durch eine eigene Bestimmung ermittelt wurde, und die Wägung der Substanz wegen ihrer grofsen Zerfliefslichkeit schwierig war, glaubte ich mich mit einer relativen Bestimmung des Platin- und Chlor-Jodgehalts begnügen zu dürfen.

1) Aus 0,4688 Grm. Substanz erhielt ich durch Glühen 0,1769 = 37,74 pC. Pt.

2) Auf die oben beschriebene Weise erhielt ich 0,3047 Grm. Pt neben 1,1494 (ClAg + JAg) und 0,0048 Ag, zusammen 1,1578 (ClAg + JAg).

Berechnet für PtJ_2Cl_2			Gefunden
Pt	197	37,74	37,74
J_2	254	62,26	61,64 *)
Cl_2	71		
	522	100,00.	

Das Chlorjodplatin ist, wie bemerkt, sehr zerfliefslich, und schmilzt schon unter 100° zu einer leicht beweglichen, rothen, bei längerem Erwärmen nach Chlorjod riechenden Flüssigkeit. Die wässerige Lösung giebt mit den Lösungen von Chlorkalium und Chlorammonium Niederschläge von Kalium- und Ammoniumplatinchlorid, während Jodkalium und Jodammonium in Lösung bleiben. Mit wässerigem Jodkalium erzeugt es eine tiefrothe Färbung. Einfach-Chlorjod zersetzt das Chlorjodplatin in wässeriger Lösung unter Bildung von Platinchlorid und freiem Jod :

$$PtJ_2Cl_2 + 2\,JCl = PtCl_4 + 4\,J.$$

Diese Zersetzung ist darum bemerkenswerth, weil Chlorjod in der sauren Lösung, in welcher das Chlorjodplatin entsteht, im Ueberschusse vorhanden ist. Sie zeigt wieder, wie verschieden die Affinitäten unter nur wenig veränderten Bedingungen sein können.

Aldehydderivate einiger Amide;

von *Hugo Schiff.*

In einer zweiten Abhandlung über die durch Einwirkung von Aldehyden auf organische Basen entstehenden Diamine

*) Mit Zugrundelegung des gefundenen Pt-Procentgehaltes.

habe ich (diese Annalen CXL, 114) über einige Vorversuche bezüglich der Harnstoffderivate der Aldehyde berichtet. Von den Producten der Einwirkung des Benzaldehyds auf Harnstoff habe ich besonders einer als *Dibenzylenharnstoff* bezeichneten Verbindung $N^2\left\{\begin{matrix}CO\\2\,C^7H^6\end{matrix}\right.$ erwähnt, der einzigen, welche ich damals der Analyse unterworfen hatte. Später habe ich mich bemüht, Verbindungen dieses Harnstoffs mit Oxalsäure und Salpetersäure zu erzeugen. Oxalsäure bewirkte keine Veränderung; bei der Einwirkung der Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,2 wurde gewöhnliches Harnstoffnitrat erhalten und zugleich Benzaldehyd zurückgebildet. Erwärmte man einige Zeit mit Salpetersäure, so wurde der Harnstoff zerstört, das Bittermandelöl, soweit es nicht mit den Dämpfen davonging, in Benzoësäure umgewandelt, ein Theil der Masse zeigte sich auch in warmer Säure kaum löslich, während ein anderer Theil sich bei dem Erkalten in Blättchen ausschied. Der in warmer Säure kaum lösliche Theil hat im höchsten Grade die bereits früher erwähnte Eigenschaft sich mit concentrirter Schwefelsäure carminroth zu färben; dieser Körper ist seinen Eigenschaften nach dem *Amaron* von Laurent (Gmelin's Handbuch, Bd. VI, S. 162) sehr ähnlich. — Die aus der Salpetersäurelösung ausgeschiedenen Blättchen enthalten auch nach dem Waschen mit Wasser noch Säure gebunden. Bei der Behandlung der Blättchen mit verdünntem Kali werden dieselben in ein weifses Pulver umgewandelt; zugleich geht eine Spur beigemengter Benzoësäure in Lösung über. Das weifse Pulver krystallisirt aus heifsem Alkohol in kleinen Nadeln, welche sublimirbar sind, sich mit Säuren zu schwerlöslichen Salzen verbinden, ein Chlorplatinat bilden, bei etwa 260° schmelzen und sich im Ganzen wie *Lophin* verhalten. In allen diesen Körpern wurde der Stickstoff qualitativ nachgewiesen. —

Das Verhalten gegen warme Salpetersäure lehrt demnach, dafs der früher als Dibenzylenharnstoff angekündigte Körper, trotz der für die besagte Zusammensetzung gut stimmenden Analyse, dennoch als Gemenge betrachtet werden mufs. Dieses Gemenge enthält neben dem eigentlichen *Benzylenharnstoff*, der sich in seiner Zusammensetzung mehr dem Monobenzylenharnstoff nähert, noch zwei stickstoffhaltige kohlenstoffreiche Körper, wahrscheinlich Amaron und Lophin. Die dem vermeintlichen Dibenzylenharnstoff früher zugeschriebenen Eigenschaften (Unlöslichkeit in Wasser, Löslichkeit in heifsem Alkohol, Krystallisation in Nadeln, Sublimirbarkeit, rothe Färbung mit Schwefelsäure) stimmen ganz mit den Eigenschaften jener Körper, und auch der früher zu 240° bestimmte Schmelzpunkt liegt in der Mitte zwischen demjenigen des Lophins (265°) und Laurent's Amaron (233°). Der später zu beschreibende wirkliche Benzylenharnstoff schmilzt in der That bei 240°. — Es ist bereits früher angegeben worden (a. a. O., S. 115), dafs der Alkohol, womit das Rohproduct der Einwirkung überschüssigen Bittermandelöls auf Harnstoff ausgekocht wird, aufser Hydrobenzamid noch andere Körper enthält. Es entstehen also in dieser Reaction fünf oder sechs stickstoffhaltige Derivate des Bittermandelöls. Zunächst erfolgt Bildung eines Benzylenharnstoffs unter Wasserausscheidung, das Wasser zersetzt einen Theil des Harnstoffs und das hierbei auftretende Ammoniak wirkt seinerseits auf das überschüssige Bittermandelöl. Bei Anwendung rohen Bittermandelöls bewirkt der Blausäuregehalt noch anderweitige Reactionen. Bei meinem Versuche hatte ich etwa drei Theile rectificirten Oels auf einen Theil Harnstoff angewandt, während bei früheren Versuchen von Laurent und Gerhardt ein Theil Oel auf fünf Theile Harnstoff einwirkte.

Den eben erwähnten Versuch, welcher Laurent und Gerhardt zu ihrem *Benzoylureïd* gelangen liefs (Gmelin's Handbuch, Bd. VI, S. 168) habe ich mehrere Male wiederholt, und ich kann nur dasjenige bestätigen, was ich schon früher gesagt habe. Arbeitet man nämlich genau nach den Angaben der französischen Chemiker, so gelangt man nie zu constanten Resultaten. Will man auch die früher bereits erwähnte Zersetzung beim Trocknen bei 120° dadurch umgehen, dafs man im Vacuo über Schwefelsäure trocknet, so bleibt doch noch eine andere Bedingung unausführbar, nämlich diejenige, so lange mit Wasser auszukochen, als dasselbe Harnstoff ausziehe. Befolgt man diese Vorschrift, so kann man schliefslich die ganze Masse in Bittermandelöl und Harnstoff scheiden. Laurent und Gerhardt analysirten ein Zersetzungsproduct, welches aber allerdings einem Benzylenharnstoff in der Zusammensetzung sehr nahe steht. Dieser Körper ist nicht Monobenzylenharnstoff $N^2\begin{cases}CO\\C^7H^6\\H^2\end{cases}$, wie ich diefs früher vermuthungsweise aussprach, weicht aber von demselben in der Zusammensetzung nur sehr wenig ab. Ich komme auf diese Verbindungen in einer späteren Abhandlung zurück.

Auch die in der oben erwähnten Abhandlung angekündigten Producte der Einwirkung des Oenanthols und Valerals auf Harnstoff habe ich nun eingehender studirt; ich habe diese Untersuchung auch auf andere Aldehyde ausgedehnt, dabei auch auf substituirte, auf nicht gesättigte und auf alkokolische Aldehyde, und bin zu dem interessanten Resultate gelangt, dafs mehrere Molecule Harnstoff durch die bivalenten Aldehydresidua an einander gekettet werden können. Es bilden sich dabei Verbindungen von der allgemeinen Formel :

$$x\,CH^4N^2O + y\,C^nH^{m}O - y\,H^2O,$$

Verbindungen, welche ich in einer vorläufigen Anzeige (Compt. rend. LXV, 801) als *condensirte Harnstoffe* bezeichnet habe. Namentlich das Salicylhydrür führte zu einer Reihe merkwürdiger Verbindungen, insofern als die alkoholische Function des Aldehyds bei der Bildung der condensirten Harnstoffe unverändert bleibt. Später habe ich denn auch durch Einwirkung verschiedener organischer Basen auf alkoholische Derivate des Salicylhydrürs eine entsprechende Reihe interessanter Amidverbindungen erhalten. Ueber alle diese Verbindungen werde ich später ausführlich berichten.

Im Folgenden gebe ich noch einige ausführlichere Notizen über die in einer vorläufigen Mittheilung (diese Annalen, Suppl.-Bd. V, 332) bereits erwähnten Producte der Einwirkung der Aldehyde auf phenylsubstituirte Säureamide, namentlich auf Carbamide.

Aldehyde wirken auf Säureamide nicht ein; man kann Benzamid mit Bittermandelöl oder mit Oenanthol auf 150 bis 160° erhitzen, ohne dafs Veränderung stattfände. Es bildet sich höchstens etwas Benzonitril. Dieser Mangel jeglicher Reaction erklärt sich wohl durch die ähnliche Function des Sauerstoffs im Amid und im Aldehyd, wie sich dieselbe z. B. in den Formeln :

$$C^6H^5.CO.NH^2 \text{ und } C^6H^5.CO.H$$

ausspricht. Der Wasserstoff der Gruppe NH^2 wirft sich hier zunächst auf den ihm benachbarten Sauerstoff und es bildet sich ein Nitril.

Substituirt man indessen die beiden Wasserstoffatome der Gruppe NH^2 durch andere Radicale, so findet in allen Fällen Einwirkung statt, und je nach der Temperatur erhält man Substitutionsproducte oder andere Derivate. Ich lasse die Frage unberührt, ob das Ammoniumsulfocyanat mit dem Sulfocarbamid identisch oder nur isomer sei; gewifs ist, dafs dieses Salz in vielen Reactionen, namentlich bei höherer Tem-

peratur, sich wie Sulfocarbamid verhält. Unterwirft man dieses Salz der Einwirkung des Oenanthols bei etwa 100°, so findet keine Umwandlung statt *). Läfst man dagegen Oenanthol auf Disulfocarbanilid einwirken, so findet Wasserausscheidung statt und man erhält ein Disulfocarbanilid, worin die zwei noch vertretbaren Wasserstoffatome durch das bivalente Oenantholresiduum (Septen) vertreten sind, eine Verbindung also von der Formel :

$$N^2\begin{cases}CS\\2\,C^6H^5\\C^7H^{14}\end{cases} = SC\begin{matrix}\diagup N-C^6H^5\\ \\ \diagdown N-C^6H^5\end{matrix}\!\!>C^7H^{14}.$$

Arbeitet man mit nur wenigen Grammen, so ist nach kurzer Zeit ein grofser Theil umgewandelt. Man zieht mit Aether aus, welcher das unveränderte Disulfocarbanilid nicht auflöst, man verdunstet den ätherischen Auszug und trocknet zuletzt im Vacuo über Schwefelsäure. Es bleibt eine gelbe undeutlich krystallinische Masse von ranzigem Geruch und sehr bitterem Geschmack. Die Verbindung ist zwar in Schwefelsäure löslich, aber sie bildet keine Salze und es fehlen ihr alle basischen Eigenschaften. Die Analysen führten zu den folgenden Mittelzahlen :

	berechnet		gefunden
20 C	240	74,1	73,8
24 H	24	7,4	7,9
2 N	28	8,6	—
S	32	9,9	9,3
	324	100,0.	

Die Verbindung enthielt ohne Zweifel noch etwas Wasser. Arbeitet man mit gröfseren Mengen, so entsteht immer noch eine kleine Menge eines nicht krystallisirenden zweiten Products, und die ätherische Lösung giebt in diesem Falle nur

*) Bei 150 bis 160° und in Gegenwart von Feuchtigkeit findet Zersetzung statt; es bildet sich Diseptenoxysulfür nach der Gleichung :
$CH^4N^2S + 2\,C^7H^{14}O + H^2O = 2\,NH^3 + CO^2 + C^{14}H^{28}OS.$

amorphe gelbe Krusten. Dieser die Krystallisation verhindernde Körper ist *Diseptendifenamid* $N^2\begin{cases}2\,C^7H^{14}\\2\,C^6H^5\end{cases}$ und dieser Körper ist neben Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff, Wasser und Kohlensäure das einzige Product, sofern das Oenanthol bei 150 bis 160° auf Disulfocarbanilid einwirkt. Will man die Zersetzung mittelst einer einzigen Gleichung ausdrücken, so kann dieses durch die folgende geschehen:

$$3\,CS\begin{cases}NH.C^6H^5\\NH.C^6H^5\end{cases}+6\,C^7H^{14}O=3\,N^2\begin{cases}2\,C^7H^{14}\\2\,C^6H^5\end{cases}+2H^2O+2CO^2+H^2S+CS^2.$$

Bittermandelöl wirkt bei höherer Temperatur in vollkommen entsprechender Weise auf das Disulfocarbanilid. Das entstandene *Dibenzylendifenamid* wurde durch längeres Erhitzen auf 180° in die isomere Base, und letztere in Chloroplatinat übergeführt. Letzteres enthielt 17,5 pC. Platin, entsprechend der Formel:

$$2\,N^2\begin{cases}2\,C^7H^6\\2\,C^6H^5\end{cases},\ H^2PtCl^6.\quad (Pt=198.)$$

Diphenylharnstoff, nach Baeyer durch directe Einwirkung von Anilin auf Harnstoff erhalten, zerfällt bei höherer Temperatur mit Oenanthol gerade auf nach der Gleichung:

$$CO\begin{cases}NH.C^6H^5\\NH.C^6H^5\end{cases}+2\,C^7H^{14}O=N^2\begin{cases}2\,C^7H^{14}\\2\,C^6H^5\end{cases}+CO^2+H^2O.$$

Läfst man Oenanthol auf *Benzanilid* oder *Succinanilid* bei etwa 110° einwirken, so findet Wasserausscheidung statt und es bilden sich krystallinische Producte, ohne Zweifel aldehydische Substitutionsproducte. Ich habe dieselben nicht näher untersucht, da mir die Zersetzung bei 150 bis 160° mehr Interesse zu bieten schien. Oenanthol und *Succinanilid* bilden bei dieser Temperatur geradezu *Diseptendifenamid*, und es wird *Bernsteinsäure* regenerirt, nach der Gleichung:

$$C^4H^4O^2\begin{cases}NH.C^6H^5\\NH.C^6H^5\end{cases}+2\,C^7H^{14}O=C^7H^{14}\begin{cases}N.C^6H^5\\N.C^6H^5\end{cases}C^7H^{14}+C^4H^6O^4.$$

Die Bernsteinsäure wurde durch verdünntes Ammoniak ausgezogen, isolirt und dann in Eisen- und Silbersalz umgewandelt.

Unterwirft man das dickflüssige Product der Einwirkung des Oenanthols auf *Benzanilid* der Destillation, so erstarrt ein Theil schon im Retortenhals, und auch das ölige Destillat setzt nach einiger Zeit Krystalle ab. Behandelt man die Gesammtmasse mit Aether, so zieht dieser Diseptendifenamid (und seine Zersetzungsproducte) aus und läfst weifse glänzende Krystalle zurück. Dieselben sind ein Gemenge von *Benzoësäure* und *Benzoëanhydrid.* Beim Umkrystallisiren aus wenig Weingeist geht namentlich erstere in Lösung über und es krystallisiren glänzende Prismen, welche beim Erwärmen mit absolutem Weingeist Benzoëäther liefern, und beim Uebergiefsen mit wenigen Tropfen concentrirten wässerigen Ammoniaks in kleine Nadeln von Benzamid zerfallen. Die Analyse ergab, dafs dem Anhydrid immer noch etwas Benzoësäure beigemengt war.

Das Auftreten von Benzoëanhydrid deutet an, dafs die Zersetzung des Benzanilids in anderer Weise erfolgt, als die des Succinanilids. Bei letzterem, als einem ditypen Amid, wirkt das Oenanthol wahrscheinlich gleichzeitig auf den typischen Wasserstoff und auf das Säureradical, und das Succinanhydrid verbindet sich im Momente des Entstehens mit dem gleichzeitig auftretenden Wasser zu Bernsteinsäure. Bei dem Benzanilid dagegen, als einem monotypen Amid, müssen erst zwei Molecüle zu einem Diamid vereinigt werden; es geschieht diefs mittelst der Bildung eines Septenbenzanilids:

$$2\,C^7H^5O.N.C^6H^5.H + C^7H^{14}O = H^2O + \left.\begin{matrix}C^7H^5O.N.C^6H^5\\C^7H^5O.N.C^6H^5\end{matrix}\right\}C^7H^{14}$$

und erst auf dieses Diamid wirkt dann das zweite Molecul Oenanthol unter Bildung von Benzoëanhydrid:

$$\left.\begin{matrix}C^7H^5O.N.C^6H^5\\C^7H^5O.N.C^6H^5\end{matrix}\right\}C^7H^{14} + C^7H^{14}O = (C^7H^5O)^2O + N^2\left\{\begin{matrix}2\,C^7H^{14}\\2\,C^6H^5\end{matrix}\right.$$

Anhydrid und Wasser entstehen hier also in zwei verschiedenen Reactionen. Das Anhydrid bleibt im Oenanthol gelöst, während das Wasser sich als besondere Schicht ab-

scheidet und nur theilweise auf das Anhydrid verändernd wirken kann. Diese Erklärung scheint mir die einfachste und die den Thatsachen entsprechendste.

Benzaldehyd wirkt auf *Succinanilid* in ganz anderer Weise ein als Oenanthol. Erhitzt man beide Körper in geschlossener Röhre auf etwa 180° und behandelt das Product mit wenig Aether, so löst dieser Bittermandelöl und Dibenzylendifenamid, aber der Rückstand ist keine Bernsteinsäure, sondern ein Gemenge von Succinanilid und Succinanil (Phenylsuccinimid), welches letztere mittelst heifsen Wassers von ersterem getrennt wird. Hier wird also das Succinanilid in Anilin und Succinanil gespalten :

$$2\left(C^4H^4O^2\begin{cases}NH\,.\,C^6H^5\\NH\,.\,C^6H^5\end{cases}\right) + 2C^7H^6O = 2N\begin{cases}C^4H^4O^2\\C^6H^5\end{cases} + N^2\begin{cases}2\,C^7H^6\\2\,C^6H^5\end{cases}.$$

Andere Amide, in welchen typischer Wasserstoff durch Aldehydresidua vertreten ist, werde ich in einer späteren Mittheilung besprechen.

Ueber Phenylsulfocarbamid;

von *Demselben*.

Den Forschungen A. W. Hofmann's verdanken wir die Kenntnifs dreier Verbindungen von der Zusammensetzung $C^7H^8N^2S$, welchen die folgenden Formeln beigelegt werden können :

$C^6H^4\begin{cases}CS\,.\,NH^2\\NH^2\end{cases}$	$S\begin{cases}CN\\NH^2\,.\,C^6H^5\end{cases}$	$CS\begin{cases}NH^2\\NH\,.\,C^6H^5\end{cases}$
Sulfaminbenzamid	Anilinsulfocyanat	Phenylsulfocarbamid.

Letztere Verbindung hatte Hofmann durch directe Vereinigung von Phenylsulfocyanat mit Ammoniak erhalten. Es ist mir gelungen, dieselbe Verbindung aus Ammoniumsulfocyanat und Anilin darzustellen. Erhitzt man beide Körper

in einer mit Kühlrohr versehenen Kochflasche, so löst sich das Ammoniumsulfocyanat auf, es entwickelt sich reichlich Ammoniak und zuletzt erstarrt das Ganze zu einer kaum gefärbten Krystallmasse. Diese löst sich in kochendem Wasser und krystallisirt beim Erkalten der Lösung in farblosen Nadeln. Die Kohlenwasserstoffbestimmung entspricht der Formel $C^7H^8N^2S$.

	gefunden	berechnet
C	55,4	55,3
H	5,6	5,3,

aber alle Eigenschaften und besonders das Verhalten gegen Silbernitrat, Platinchlorid und Eisenchlorid zeigen, dafs die Verbindung nicht Anilinsulfocyanat, sondern Phenylsulfocarbamid ist. — Die wässerige Lösung übertrifft an Bitterkeit auch die bittersten mir bekannten Stoffe, auch das Disulfocarbanilid, wohl wegen der gröfseren Löslichkeit.

Erwärmt man Phenylsulfocarbamid mit Eisenchloridlösung, so erfolgt Reduction zu Eisenchlorür, es scheidet sich Schwefel ab und die Lösung enthält Phenylharnstoff :

$$C^7H^8N^2S + Fe^2Cl^6 + H^2O = C^7H^8N^2O + Fe^2Cl^4 + 2\,HCl + S.$$

Vorstehende Bildungsweise des Phenylsulfocarbamids enthält zugleich eine Methode, um das Anilinsulfocyanat in das isomere Carbamid überzuführen. Das Sulfocyanat giebt, mit Ammoniak zersetzt, Ammoniumsulfocyanat und Anilin, welche beide, bei höherer Temperatur wieder aufeinander wirkend, Phenylsulfocarbamid erzeugen.

Ueber Glycerylarsenit;

von *Demselben*.

Die einzigen seit längerer Zeit bekannten Glycerinderivate anorganischer Sauerstoffsäuren waren das Nitroglycerin,

und die Sulfo- und Phosphoglycerinsäure. — Eine Beobachtung von Blondlot bezüglich der vermehrten Löslichkeit der arsenigen Säure in glycerinhaltigem Wasser führte mich im Jahre 1860 auf die Darstellung von Verbindungen des Glycerins mit den Säuren des Arsens; Verbindungen, über welche ich in diesen Annalen (CXVIII, 86) eine kurze Notiz veröffentlicht habe.

In letzterer Zeit kam mir eine Mittheilung von Paraf (Technologiste, Juni 1867) zu Gesicht, worin über Anwendung der Lösung von arseniger Säure in Glycerin als Fixirmittel in der Färberei berichtet wird; diese Substanz soll namentlich zum Fixiren der Krappfarben und anderer löslicher Farbstoffe, auch der Anilinfarben, dienen. Diese interessante Anwendung veranlafste mich, die Zusammensetzung des Glycerylarsenits, welche ich seiner Zeit nur synthetisch festgestellt hatte, auch durch die Analyse zu bestätigen.

Zur Darstellung des Glycerylarsenits erhitzt man 20 Th. gepulverter arseniger Säure mit 19 Th. syrupösen Glycerins bis zur vollständigen Auflösung und so lange noch erhebliche Mengen von Wasserdampf entweichen. Beim Erkalten erhält man dann eine transparente bernsteingelbe Masse, ganz vom Ansehen eines Fettes. Aceton, worin das Glycerylarsenit unlöslich ist, welches aber eine geringe Menge Glycerin löst, kann zur Entfernung eines Glycerinüberschusses dienen. Die Elementaranalyse kann auf gewöhnliche Weise ausgeführt werden; es geht nur eine Spur arsenige Säure in das Chlorcalciumrohr über. Das Arsen wurde als As^2S^3 gewogen. Die Analyse ergab folgende Zahlen, entsprechend der Formel $C^3H^5AsO^3$.

	berechnet		gefunden
As	75	45,7	45,3
3 C	36	21,9	21,3
5 H	5	3,1	3,4
3 O	48	29,3	—
	164	100,0.	

Die Verbindung schmilzt gegen 50°, hat bei 70° die Consistenz eines dicken Gummischleims, bei 110° die der Nordhäuser Schwefelsäure; sie zersetzt sich oberhalb 250° und liefert die bereits früher erwähnten Producte. Sie löst sich in Glycerin, Alkohol und Wasser, kaum aber in den gewöhnlichen Lösungsmitteln der Fette. Die wässerige Lösung zersetzt sich alsbald in Glycerin und arsenige Säure.

Das Glycerylarsenit wäre mit dem, dem Acetylarsenit von Schützenberger homologen Propionylarsenit $As(C^3H^5O)O^2$ isomer. Die Formeln :

$$\left\{\begin{matrix} CH^2 . O \\ CH . O \\ CH^2 . O \end{matrix}\right\} As \qquad CH^3\left\{\begin{matrix} CH^2 \\ CO - O - As = O \end{matrix}\right.$$

Glycerylarsenit — Propionylarsenit

geben Aufschlufs über die Natur dieser Isomerie.

Florenz, Istituto superiore, Juli 1868.

Ueber Alphahexylen und Alphaamylen;

von *H. L. Buff.*

Das Studium der Metamorphosen der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} hat gezeigt, dafs dieselben in wenigstens zwei Klassen zu trennen sind; zu der einen Klasse gehört Aethylen, welches in den gewöhnlichen Alkohol übergeführt werden kann, während Propylen und einige andere Kohlenwasserstoffe in eine zweite Klasse gehören, da sie unter den Verhältnissen, unter welchen Aethylen Aethylalkohol giebt, Pseudoalkohole liefern.

Diese Thatsachen erklären sich sehr leicht, wenn man, abweichend von der Ansicht vieler Chemiker, annimmt, im Aethylen, Acetylen und anderen Kohlenwasserstoffen dieser

Art seien nicht doppelt verbundene, sondern 1, 2 und mehrere Kohlenstoffatome in bivalenter Form enthalten *).

---

*) Augenblicklich werden noch drei verschiedene Ansichten über die chemische Natur des Kohlenstoffs vertreten : nach der Lehre von der absoluten Atomigkeit der Elemente, welche vorzüglich in Kekulé ihren Anwalt gefunden hat, ist der Kohlenstoff immer vierwerthig; nach der von mir vertheidigten Ansicht ist dieses Element zwei- oder vierwerthig; und nach der dritten Ansicht, welche namentlich durch Butlerow vertreten wird, kann Kohlenstoff auch eine unpaare Anzahl von Affinitäten äufsern.

Die Lehre von der absoluten Atomigkeit der Elemente befindet sich mit zahlreichen Thatsachen im Widerspruche, sie wurde daher durch die gesetzlose Lückentheorie ergänzt, und damit für unbefangene Beurtheiler aufgegeben, so dafs sie jetzt kaum mehr in Betracht kommen dürfte.

Butlerow glaubt für seine Annahme einen Beweis durch die Darstellung eines Butylens, welchem er die Formel $H_2C — C — (CH_3)_2$ ertheilt, geliefert zu haben (diese Annalen CXLIV, 18). Mir scheint dieser Beweis aber, den wichtigen Thatsachen gegenüber, dafs sich in der Natur, welche doch unter so verschiedenen Verhältnissen arbeitet, kein Kohlenwasserstoff findet, welcher eine unpaare Anzahl von Wasserstoffatomen enthält, und dafs es der chemischen Kunst, welche so lange die Isolirung der Alkoholradicale erstrebt hat, nicht geglückt ist, einen solchen Kohlenwasserstoff darzustellen, nicht genügend zu sein. Offenbar lassen auch die Eigenschaften des Butylens von Butlerow noch eine andere Erklärungsart zu, als die ist, welche derselbe vorgezogen hat.

Ich benutze diese Gelegenheit, um auf die Bemerkungen Butlerow's (diese Annalen CXLIV, 9), wo derselbe sich darüber beklagt, dafs in der chemischen Literatur der letzten Jahre nicht selten solche Gedanken, die er schon publicirt habe, wie es schiene als neu und originell (ohne Citate) vorkämen, zu antworten. Butlerow bemerkt : „So führt z. B. H. L. Buff in seinem Buche (Grundlehren u. s. w.) das Princip der chemischen Structur durch; er ist unter anderen auch zu denselben Structurfällen des Kohlenwasserstoffs C_4H_{10}, wie ich, gelangt. Indem er aber in dem Vorworte die Namen der Chemiker, deren Arbeiten er benutzt hat, anführt, erwähnt er meine Ansichten gar nicht.“ Die erwähnte Stelle des Vorwortes zu meinem Buche lautet : „Dafs die Hülfsmittel der Literatur, Originalabhandlungen und Bücher, von denen ich diejenigen von Gmelin, Gerhardt, Kekulé und insbesondere dasjenige von H. Kopp, welches die-

Als Gründe für diese Annahme betrachte ich :

1) die leichte Verbindbarkeit dieser Kohlenwasserstoffe mit anderen Körpern;

---

selbe Materie behandelt, nennen will, nach Gebühr benutzt sind, wird man erkennen." Da ich nun unter den Originalabhandlungen selbstverständlich auch einige von Butlerow im Sinne gehabt habe, so dürfte damit dieser Punkt erledigt sein. Butlerow schreibt ferner : „H. L. Buff behauptet, die von ihm jetzt befolgte Anschauungsweise schon im Jahre 1858 (1856) ausgedrückt zu haben; ein aufmerksamer Leser wird aber erkennen, dafs H. L. Buff zu jener Zeit durch seine Formeln nicht die Bindungsart *aller* im Molecule befindlichen Elementaratome auszudrücken suchte." Hiergegen citire ich auch wieder die betreffende Stelle des Vorwortes zu meiner Schrift über die Grundlehren der theoretischen Chemie u. s. w. : „In einer vollständigeren Weise, als es bis jetzt geschehen ist, bin ich bei der Betrachtung der Constitution chemischer Verbindungen bis auf die Elemente zurückgegangen, indem ich eine Richtung verfolgte, welche durch Abhandlungen von Rochleder (1858) und mir (1856) schon vor längerer Zeit für die complicirteren Verbindungen eingeschlagen worden ist, und für welche jetzt ein reiches Material vorliegt." Hiernach habe ich also nur gesagt, dafs die Ideen, welche jetzt die chemische Welt vorzüglich beschäftigen, mir im Jahre 1856, also vor dem Erscheinen der Abhandlungen von A. Kekulé (1857), diese Annalen CIV, 129, A. S. Couper (1858), Phil. Mag. [4] XVI, 104, und von Butlerow (1861), Zeitschr. für Chemie, S. 449, nicht mehr fremd waren, und zu dieser Bemerkung wird mich jeder unbefangene Beurtheiler für berechtigt halten. Hier mag bemerkt werden, dafs ich in einer Abhandlung, welche bei Enke in Erlangen 1866 erschienen ist, und welche als „Ein Blick auf die Geschichte der Chemie" bezeichnet ist, die geschichtliche Entwickelung dieser Ideen, so wie sie sich nach meinem Dafürhalten vollzogen hat, in grofsen Zügen zu zeichnen versucht habe. Dafs diese Ideen aber im Jahre 1856 noch nicht vollständig entwickelt waren, ergiebt sich mit Nothwendigkeit daraus, dafs sie es jetzt ja auch noch nicht sind. Man würde, wenn sie vollständig zum Abschlufs gekommen wären, beispielsweise keine drei Ansichten über die chemische Natur des Kohlenstoffs mehr haben können.

Gewifs ist es oft schwer, in dem mächtigen Strome chemischer Publicationen, welcher in neuerer Zeit jahraus jahrein fliefst, den wahren Weg zu verfolgen, und zu zeigen, welcher zur Erkenntnifs

2) die Leichtigkeit, mit der sie sich in Condensationsproducte verwandeln;

3) das, wie es scheint, gröfsere Volum dieser Kohlenwasserstoffe gegenüber den Verbindungen von ausschliefslich vierwerthigen Kohlenstoffatomen.

Bekanntlich verbinden sich die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} mit grofser Heftigkeit und unter starker Erwärmung mit Brom; ein wesentlich abweichendes Verhalten gegen dieses Element zeigt Benzol, in welchem schon seit längerer Zeit mehrfach verbundene Kohlenstoffatome angenommen werden, indem es sich nur langsam und schwierig damit verbindet. Hiernach scheint es mir nicht erlaubt zu sein, die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} und Benzol in eine und dieselbe Klasse von Verbindungen zu bringen, und wenn dieselbe auch in mehrere Unterabtheilungen, von welchen die eine, nach der herrschenden Ansicht, doppelt verbundene, kettenförmig vereinigte, und eine andere doppelt verbundene und, nach Kekulé, ringförmig vereinigte Kohlenstoffatome enthält, ge-

---

allgemeiner Gesichtspunkte geführt hat. Wenn wir diesen Weg suchen, finden wir nur zu oft nichts Weiteres als den Weg unserer eigenen wissenschaftlichen Entwickelung. Dieser Umstand erklärt, dafs das, was als die Geschichte der Wissenschaft sich darbietet, oft nur die Geschichte der Wissenschaft ihres Verfassers ist. Diese Bemerkungen mache ich hier, weil ich finde, dafs Butlerow (§. 62 seines Lehrbuches), nach dem Vorgange anderer Schriftsteller, übersehen hat, dafs die Lehre von den mehrbasischen Alkoholradicalen zuerst von mir, und zwar bei Gelegenheit meiner Berichte über die Entdeckung des Schwefelcyanäthylens (1855, diese Annalen XCVI, und 1856, 19. Juni, London Royal Society's Proceedings VII, 2; man sehe auch Hofmann, diese Annalen Suppl. I, 146) enwickelt worden ist. Ich beschränke mich darauf, diese eine Bemerkung zu machen; ich mache sie aber, weil die Idee der polyvalenten Alkoholradicale einen Ausgangspunkt der neueren Chemie bildet, und ich die Thatsache, ihr zuerst und in der bestimmtesten Weise Ausdruck gegeben zu haben, durch mein Schweigen zu unrichtigen Darlegungen nicht verdunkeln lassen darf.

theilt wird. Beiläufig bemerke ich hierzu, dafs Aethylen mit der Formel $H_2C = CH_2$ beiden Klassen angehören würde.

Um an einen Fall von Condensation zu erinnern, führe ich die durch Berthelot beobachtete, so merkwürdige Umwandlung von Acetylen in Benzol an. Dieselbe läfst sich offenbar nicht verstehen, wenn jener Körper dreifach-verbundene Kohlenstoffatome enthält, während sie unter der Annahme von zweiwerthigen Kohlenstoffatomen in diesem Gase durch das Thätigwerden von ruhenden Affinitäten erklärt wird: Acetylen verwandelt sich in Benzol, wenn die Kohlenstoffatome den zweiwerthigen Zustand mit dem vierwerthigen vertauschen und sich hierbei drei Molecule zu einem Molecul verdichten.

Die folgende Gleichung giebt dieser Vorstellung einen übersichtlichen Ausdruck:

$$\begin{matrix} H\overset{2}{C} - \overset{2}{C}H \\ H\overset{2}{C} \quad \overset{2}{C}H \\ | \qquad | \\ H\overset{2}{C} \quad \overset{2}{C}H \end{matrix} \quad = \quad \begin{matrix} HC = CH \\ | \qquad | \\ HC \quad CH \\ \| \qquad \| \\ HC - CH \end{matrix}$$

3 Mol. Acetylen 1 Mol. Benzol.

Auf eine Erörterung der Bedeutung des specifischen Volums der flüchtigen und flüssigen Verbindungen für die Beurtheilung ihrer Constitution will ich an dieser Stelle nicht eingehen.

Wenn nun im Aethylen und den damit homologen Kohlenwasserstoffen je ein Atom Kohlenstoff bivalent enthalten ist, so müssen die höheren Glieder dieser Reihe, auch bei einfachkettenförmiger Bindung der Kohlenstoffatome, in isomeren Formen möglich sein: das zweiwerthige Kohlenstoffatom kann ein Endglied der Kohlenstoffkette bilden, oder aber es kann eines der mittleren Kohlenstoffatome sein. Nach dieser Vor-

stellung lassen sich beispielsweise drei isomere Kohlenwasserstoffe der Formel C_5H_{10} erwarten :

$$1)\quad CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-\overset{2}{C}H,$$

$$2)\quad CH_3-CH_2-CH_2-\overset{2}{C}-CH_3 \quad \text{und}$$

$$3)\quad CH_3-CH_2-\overset{2}{C}-CH_2-CH_3.$$

Der Kohlenwasserstoff der ersten Formel, welcher als Alphaamylen bezeichnet werden kann, würde dem Aethylen, H_3C-CH entsprechen, während die Kohlenwasserstoffe der zweiten und dritten Formel dem Propylen analog sein würden. Letzteres besitzt nämlich die Formel $H_3C-C-CH_3$, wie sich aus seiner Bildung aus Kohlenoxyd und Grubengas folgern läfst :

$$\overset{2}{C}O + 2\,CH_4 = \overset{2}{C}(CH_3)_2 + H_2O.$$

Propylen giebt Acetonalkohol, wenn durch die zwei freien Affinitäten des mittleren Kohlenstoffatoms ein Atom Wasserstoff und ein Wasserrest gebunden werden :

$$C\begin{cases}CH_3\\CH_3\end{cases} + H + OH = \left.\begin{matrix}H\\HO\end{matrix}\right\}C\begin{cases}CH_3\\CH_3\end{cases}.$$

Aethylen liefert unter diesen Bedingungen normalen Alkohol, welcher den Wasserrest an einem äufseren Kohlenstoffatom, welches direct noch mit zwei Atomen Wasserstoff verbunden ist, enthält :

$$H_3C\text{-}CH + H + OH = H_3C\text{-}C\begin{cases}H_2\\OH\end{cases}.$$

Diejenigen Alkohole, welche den Wasserrest an einem der äufseren Kohlenstoffatome enthalten, wenn mit diesem Kohlenstoffatom noch zwei Atome Wasserstoff direct verbunden sind, geben bei der Oxydation Aldehyde; sie lassen sich daher als Aldehydalkohole von denjenigen Alkoholen unterscheiden, welche den Wasserrest an einem mittleren Kohlenstoffatom gefesselt besitzen, und welche bei schwacher Oxydation Acetone geben, wonach sie als Acetonalkohole bezeichnet werden können.

Das bekannte Amylen nun verhält sich nach den Untersuchungen von Wurtz wie Propylen: es liefert, wie Kolbe zuerst erkannte, ein Oxyhydrür, welches den Wasserrest an einem der mittleren Kohlenstoffatome gebunden enthält.

Nach den Untersuchungen von Wanklyn und Erlenmeyer liefert Hexylen aus Mannit und nach der Arbeit von de Luynes Butylen aus Erythrit ebenfalls solche Oxyhydrüre.

Hiernach warf sich die Frage auf, durch welche Mittel Kohlenwasserstoffe der Formel C_nH_{2n} gewonnen werden könnten, welche das zweiwerthige Kohlenstoffatom am Ende der Kette enthielten und welche also in entsprechender Weise wie Aethylen in Aldehydalkohole übergeführt werden könnten.

Nach der dargelegten Ansicht in Betreff der Constitution der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} erkannte ich leicht, dafs in der Isolirung des Aethylens aus Aethylidenchlorür durch Natrium, welche Tollens kennen gelehrt hat, ein Weg zur Darstellung der gesuchten Kohlenwasserstoffe vorgezeichnet sei.

Gemeinschaftlich mit Herrn A. Geibel habe ich schon vor einiger Zeit *) das mit dem Aethylen normal-homologe Hexylen (Alphahexylen) dargestellt. Wir erhielten dasselbe bei der Einwirkung von Natrium auf zweifach-gechlorten Hexylwasserstoff; es gab uns beim Erhitzen mit Salzsäure ein Chlorür, welches nach seinen physikalischen Eigenschaften mit dem Chlorhexyl aus Hexylwasserstoff identisch zu sein schien, und welches mit essigsauren Salzen Hexylacetat lieferte. Letzteres habe ich nun näher untersucht und festgestellt, dafs es in der That identisch mit demjenigen Acetat

*) Diese Annalen CXLV, 110.

ist, welches **Pelouze** und **Cahours** *) aus Hexylwasserstoff durch Hexylchlorür erhalten haben.

Hexylacetat aus Alphahexylen siedet zwischen 140 und 145°; sein spec. Gewicht ist bei 0° = 0,8525, wobei Wasser von 0° als Einheit genommen ist.

0,2037 Grm. desselben gaben bei der Verbrennung 0,4978 Grm. CO_2 = 0,13576 Grm. = 66,64 pC. Kohlenstoff, und 0,212 Grm. H_2O = 0,0233 Grm. = 11,45 pC. Wasserstoff.

Hexylacetat aus Hexylwasserstoff durch Hexylchlorür erhalten, siedet nach **Pelouze** und **Cahours** gegen 145°. Für C_6H_{13}-O-$COCH_3$ berechnen sich 66,64 pC. Kohlenstoff und 11,11 pC. Wasserstoff.

Beim Erhitzen mit starker Kalilauge gab das Acetat Hexylalkohol, welcher durch Destillation über Baryt entwässert zwischen 151 und 156° überdestillirte. Sein spec. Gew. wurde bei 0° zu 0,813 bestimmt.

0,185 Grm. desselben gaben bei der Verbrennung 0,478 Grm. CO_2 = 0,1303 Grm. = 70,4 pC. Kohlenstoff, und 0,2284 Grm. H_2O = 0,02536 Grm. = 13,7 pC. Wasserstoff.

Nach **Pelouze** und **Cahours** siedet Caproylalkohol zwischen 150 und 152°, und beträgt sein spec. Gew. 0,820 bei 17°. Für $C_6H_{14}O$ berechnen sich 70,58 pC. Kohlenstoff und 13,72 pC. Wasserstoff

Der Alkohol wurde durch ein Gemisch von Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure oxydirt, das Product der Oxydation dann abdestillirt, und dabei eine nach Schweifs riechende, saure wässerige Flüssigkeit mit aufschwimmenden Oeltröpfchen erhalten. Leider war die Menge der Säure so gering, dafs sie im freien Zustande nicht weiter untersucht werden konnte. Die Hälfte der Flüssigkeit wurde mit Barytwasser neutralisirt und die Lösung alsdann zum Kochen erhitzt. Hierbei verflüchtigte sich kein Aceton. Das Salz wurde

---

*) Diese Annalen CXXVII, 190.

...n Ammoniak aus. Er wird auch ...mit salpetriger Säure nicht zum ... dieses Gas auf eine Lösung ...n Salpetersäure einwirken ...centrirter Chlorwasser- ... Stehen dieser Lösung ...ne mit der Chlor- ...gehen.

...mit dem Reste des ... Gemenge wä... gekocht, um ... freie Säur... Salz z... es ...

...iben gaben 0,078 ... Baryum.

...m. des Salzes gaben 0,105 Grm. SO_4Ba = 0,061 ... 37,39 pC. Baryum.

...emeinen sehr ...mit salpeter- ...n keinen ...m Blei ...hung

Für capronsaures Baryum berechnen sich 37,32 pC. Baryum. Hiernach enthält also der dargestellte Alkohol einen Aldehydalkohol; ob demselben aber vielleicht ein Acetonalkohol beigemengt war, ist noch eine offene Frage. Leider konnte ich diese bis jetzt nicht beantworten; ich beabsichtige sie aber in der nächsten Zeit wieder aufzunehmen, und namentlich das Hexylen aus Hexylidenchlorür direct der Oxydation zu unterwerfen.

Zur Darstellung von Alphaamylen habe ich zuerst Chloramyl durch Einleiten von getrockneter Salzsäure in Amylalkohol, welcher im Salzwasserbade auf 105 bis 110° erhitzt wurde, bereitet. Hierbei verflüchtigte sich neben Wasser und Amylalkohol das gebildete Chloramyl, welches bei 102° siedet, und wurde es durch ein vorgelegtes Kühlrohr condensirt. Um die letzte Spur von Amylalkohol zu zersetzen wurde das gewonnene rohe Chloramyl mit Phosphorchlorid versetzt und erhitzt. Hierbei machte ich die Beobachtung, dafs reines Chloramyl Phosphorchlorid beim Erhitzen löst und beim Erkalten wieder auskrystallisiren läfst. Destillirt man die Lösung, so findet bei einem gewissen Condensationsgrade eine sehr stürmische Reaction statt; es entwickeln sich Ströme von Salzsäuregas, ein Theil der Flüssigkeit destillirt

ab, und im Rückstande bleibt eine braune, theilweise in Wasser lösliche Masse.

Das trockene Chloramyl wurde mit einer Spur Jod versetzt, am Rücklaufkühler zum Sieden erhitzt und trockenes Chlorgas bis an die Oberfläche der Flüssigkeit geleitet. Hierbei entsteht ein Gemenge von Substitutionsproducten. Durch fractionirte Destillation habe ich im annähernd reinen Zustande daraus gechlortes Chloramyl und zweifach-gechlortes Chloramyl isolirt.

Eine gröfsere Fraction siedete zwischen 155 und 160°; sie hatte bei 0° das spec. Gewicht 1,194, und 0,242 Grm. derselben gaben 0,478 Grm. AgCl = 0,1182 Grm. = 48,8 pC. Chlor; für $C_5H_{10}Cl_2$ berechnen sich 50,3 pC. Chlor.

Diese Verbindung, welche als Amylidenchlorür bezeichnet werden kann, ist isomer mit Amylenchlorür, welches Bauer *) beim Einleiten von Chlor in Amylen erhielt und welches bei 145° siedet und das spec. Gewicht von 1,2219 bei 0° besitzt.

Eine andere gröfsere Fraction siedete, nicht ohne etwas Zersetzung zu erleiden, zwischen 185 und 190°; sie besafs bei 13° das spec. Gewicht 1,33, und 0,185 Grm. derselben gaben 0,455 Grm. AgCl = 0,1125 Grm. = 60,8 pC. Chlor. Für $C_5H_9Cl_3$ berechnen sich 60,6 pC. Chlor.

Die isomere Verbindung aus Amylen durch Einwirkung von Chlor erhalten *) bildet weifse federartige Krystalle.

Das gechlorte Chloramyl verhält sich gegen Natrium ganz ähnlich wie Hexylidenchlorür; die Reaction beginnt schon bei 65°; es entsteht eine gallertförmige Masse, und diese entwickelt beim stärkeren Erhitzen Salzsäure, brennbare Gase und condensirbare Dämpfe. Von den condensirten

---

*) Jahresbericht für Chemie u. s. w. für 1866, S. 530.

Producten wurden die flüchtigeren Antheile abdestillirt und der Rest wiederholt mit Natrium behandelt.

Durch fractionirte Destillation wurde ein zwischen 28 und 30° siedender Kohlenwasserstoff von 0,679 spec. Gewicht bei 0° isolirt. Derselbe besitzt den Geruch des bekannten Amylens, bildet sehr leicht Condensationsproducte und verbindet sich unter starker Wärmeentwickelung und Zischen mit Brom.

Ueber die weitere Untersuchung dieses Amylens werde ich später Bericht erstatten. Vorläufig gebe ich demselben aber schon den Namen Alphaamylen, indem ich nicht bezweifle, dafs bei der Einwirkung von Chlor auf Chloramyl das zweite Chloratom, wie bei der Einwirkung von Chlor auf Chloräthyl und Chlorhexyl, an dasjenige Kohlenstoffatom tritt, welches schon mit einem Chloratom direct verbunden ist. Hiernach würde dem gechlorten Chloramyl die Formel C_4H_9-$CHCl_2$ zukommen, und dieselbe führt zu C_4H_9-CH, also zur Formel des Alphaamylens, für den daraus isolirten Kohlenwasserstoff.

Berlin, Laboratorium des Herrn Prof. Baeyer, 15. Aug. 1868.

Ueber einige neue Derivate des Acetons;

von *Maxwell Simpson* *).

Mit den Verbindungen, welche den Gegenstand der vorliegenden Mittheilung abgeben, wurde ich zufällig bekannt, als ich einen vergeblichen Versuch machte, Leucinsäure durch eine neue Synthese darzustellen. Ich hatte gehofft, durch Sättigen eines Gemisches von Aceton und absolutem Alko-

*) Proceedings of the Royal Society XVI, 364.

hol mit trockenem Chlorwasserstoffgas einen Körper von der Zusammensetzung $C_5H_{11}OCl$ zu erhalten :

$$C_3H_6O + C_2H_6O + HCl = C_5H_{11}OCl + H_2O,$$

und, dafs dieser, wenn nach einander mit Cyankalium und mit Aetzkali behandelt, die gewünschte Säure liefern möge gemäfs den Gleichungen :

$$C_5H_{11}OCl + KCy = C_5H_{11}OCy + KCl;$$
$$C_5H_{11}OCy + KHO + H_2O = C_6H_{11}KO_3 + NH_3.$$

Durch Sättigen jenes Gemisches mit Chlorwasserstoffgas erhielt ich allerdings eine grofse Menge eines chlorhaltigen Oeles; aber es liefs sich nicht feststellen, ob dasselbe die erwartete Verbindung sei oder nicht, da es sich nicht in einen für die Analyse hinlänglich reinen Zustand bringen liefs. Ich unterwarf es deshalb geradezu, nachdem ich es nur mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron gewaschen hatte, der Einwirkung der oben genannten Agentien *). Die Resultate waren ganz unerwartete. — Ich habe seitdem festgestellt, dafs das chlorhaltige Oel auch ohne Mitwirkung von Alkohol erhalten werden kann. Ich will die Einzelnheiten meiner Versuche hier mittheilen.

Trockenes Chlorwasserstoffgas wurde bis zur Sättigung in reines Aceton geleitet, das sich in einem, von kaltem Wasser umgebenen Glasgefäfse befand. Das Product wurde 10 bis 12 Tage lang bei Seite gesetzt, und dann mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron gut gewaschen. Gleiche Gewichte von dem so erhaltenen Oel und reinem Cyankalium wurden dann, zusammen mit viel Alkohol, in einen Glaskolben gebracht, auf diesen eine umgekehrte Liebig'sche Kühlröhre aufgesetzt und der Kolben etwa 12 Stun-

---

*) Die Versuche waren vor dem Erscheinen von Baeyer's Abhandlung „Ueber die Condensationsproducte des Acetons" in diesen Annalen CXL, 297 angestellt.

den lang im Wasserbade erhitzt. Der Inhalt desselben wurde dann nach dem Erkalten filtrirt, und der Niederschlag mit kaltem Alkohol und dann mit kaltem destillirtem Wasser gut ausgewaschen, bis das Waschwasser nicht mehr mit salpetersaurem Silber eine Fällung gab. Auf diese Art wurde ein in kaltem Wasser und in kaltem Alkohol unlösliches weifses Pulver erhalten, welches sich jedoch in siedendem Alkohol in geringer Menge löste und bei dem Erkalten dieser Lösung in schönen glänzenden Blättchen, ähnlich wie Naphtalin, auskrystallisirte. Diese Blättchen sublimiren bei hoher Temperatur (etwa 300° C.), anscheinend ohne Zersetzung. Diese Verbindung ist ein neutraler, stickstoffhaltiger Körper. Sie entwickelt bei dem Erhitzen mit alkoholischer Aetzkalilösung kein Ammoniak. Sie wird durch salpetrige Säure zersetzt, unter Bildung einer Verbindung, welche saure Eigenschaften besitzt. Die Zusammensetzung dieses Körpers hoffe ich in einer späteren Mittheilung angeben zu können.

Die von dem eben beschriebenen neutralen Körper durch Filtriren getrennte alkoholische Flüssigkeit wurde mit einigen Stücken Aetzkali in einen Kolben gebracht, letzterer mit einer umgekehrten Liebig'schen Kühlröhre versehen und so lange, als sich Ammoniak entwickelte, im Wasserbad erhitzt. Dann wurde der Alkohol abdestillirt und der Rückstand in Wasser gelöst. Die Lösung wurde mit Chlorwasserstoffsäure neutralisirt, filtrirt, stark eingedampft, und dann mit einem Ueberschusse derselben Säure behandelt. Nach einigem Stehen wurde sie zu einer Krystallmasse. Dieselbe wurde auf einem Filter mit kaltem destillirtem Wasser gewaschen, so lange die abfliefsende Flüssigkeit mit salpetersaurem Silber eine Fällung gab. Das auf diese Art erhaltene Pulver liefs sich leicht durch Umkrystallisiren aus heifsem Alkohol und dann aus siedendem Wasser reinigen. Aus letzterem Lösungsmittel scheidet es sich in glänzenden farblosen

prismatischen Nadeln aus, welche manchmal über 1 Zoll lang sind. Bei 100° C. getrocknet ergaben dieselben bei der Analyse die folgenden, der Formel $C_8H_{13}NO_3$ genügend entsprechenden Zahlen :

	berechnet		gefunden			
C_8	96	56,14	56,28	56,79	—	—
H_{13}	13	7,60	7,97	8,21	—	—
N	14	8,19	—	—	8,32	8,28
O_3	48	28,07	—	—	—	—
	171	100,00.				

Ich habe auch das Silbersalz dieser Säure dargestellt. Die mit demselben erhaltenen Resultate entsprechen der Formel $C_8H_{12}AgNO_3$ und bestätigen also die eben gegebene Formel der Säure.

	berechnet	gefunden	
Ag	38,84	38,98	38,70 *).

Dieses Salz wurde durch Kochen einer Lösung der Säure mit einem Ueberschusse von frisch dargestelltem Silberoxyd in schönen perlmutterglänzenden Tafeln erhalten. Es ist sehr löslich in Wasser, und Licht wirkt nicht viel auf es ein. Bei dem Trocknen bei 100° C. wird es nicht zersetzt.

Die neue Verbindung besitzt saure Reaction und treibt die Kohlensäure aus den löslichen Salzen derselben aus. Sie ist unlöslich in kaltem, ziemlich löslich in heifsem Wasser und in kaltem Alkohol, und wenig löslich in Aether. Sie schmilzt bei 171° C. Der Stickstoff scheint in dem Molecul dieser neuen Säure ungewöhnlich fest zurückgehalten zu werden. Sie giebt ihn bei Behandlung mit alkoholischer Kalilösung — wie bereits aus ihrer Bildungsweise zu ersehen

---

*) Das Salz für diese Analyse war mit Säure von einer neuen Bereitung dargestellt.

— nicht in der Form von Ammoniak aus. Er wird auch durch Behandlung der Säure mit salpetriger Säure nicht zum Austreten gebracht; ich habe dieses Gas auf eine Lösung der Säure sowohl in Wasser als in Salpetersäure einwirken gelassen. Die Säure löst sich in concentrirter Chlorwasserstoffsäure in grofser Menge, und beim Stehen dieser Lösung krystallisirt sie wieder unverändert aus, ohne mit der Chlorwasserstoffsäure chemische Verbindung einzugehen.

Die Salze dieser neuen Säure sind im Allgemeinen sehr löslich in Wasser. Die neutralisirte Säure giebt mit salpetersaurem Silber, Quecksilberchlorid und Chlorbaryum keinen Niederschlag. Sie trübt eine Lösung von essigsaurem Blei nur schwach, und giebt mit Eisenchlorid eine rothe Färbung ohne Bildung eines Niederschlages.

Das *Natriumsalz* ist sehr löslich und krystallisirt nicht gut. Es wird durch Neutralisiren der Säure mit kohlensaurem Natron dargestellt. Ich fand, dafs 1 Mol. der Säure, wenn für es die Zusammensetzung $C_5H_{11}NO_3$ angenommen wird, genau 1 Mol. reines und frisch geglühtes kohlensaures Natron zur vollständigen Neutralisation nöthig hat. Dieser Versuch und die Zusammensetzung des Silbersalzes machen es sehr wahrscheinlich, dafs die Säure einbasisch ist.

Das *Quecksilbersalz* krystallisirt in schönen perlmutterglänzenden Tafeln. Man erhält es durch Kochen einer Lösung der Säure mit frisch gefälltem Quecksilberoxyd. Es ist ein sehr lösliches Salz.

Wenn das Aceton mit Chlorwasserstoffsäure gesättigt wird, so entstehen mehrere Condensationsproducte, welche in Verbindung mit der Säure bleiben. Die Frage wirft sich nun auf, welche von diesen Verbindungen die so eben besprochene Säure und welche den neutralen Körper entstehen läfst. In der Hoffnung, hierüber Entscheidung zu erlangen, stellte ich die zwei wichtigsten dieser Verbindungen, nämlich das Mesi-

tyloxyd und das Phoron, in reinem Zustande dar und sättigte sie mit Chlorwasserstoffgas. Nach Verlauf von 12 Stunden wurden die beiden gesättigten Körper mit Wasser gut gewaschen, und jeder für sich in der oben beschriebenen Art mit Cyankalium und dann mit Aetzkali behandelt. Die Resultate waren ganz entscheidend : die Mesitylverbindung gab die Säure, und das Phoron gab den neutralen Körper. Folgende Gleichungen erläutern die Bildung der Säure :

$$C_6H_{10}O + 2\,HCl = C_6H_{12}OCl_2;$$

$$C_6H_{12}OCl_2 + 2\,KCy = C_6H_{12}OCy_2 + 2\,KCl;$$

$$C_6H_{12}OCy_2 + KHO + H_2O = \underset{\text{Kalisalz der neuen Säure.}}{C_8H_{12}KNO_3} + NH_3.$$

Man bemerkt, dafs nur Eins von den beiden Cyanatomen zu COOK umgewandelt wird.

Die hier besprochenen Derivate des Acetons scheinen mir in mehreren Beziehungen Interesse zu bieten, Ich beabsichtige deshalb, sie einer eingehenderen Untersuchung zu unterwerfen, und auch darüber Entscheidung zu erhalten, ob die eigentlichen Aldehyde bei ähnlicher Behandlung analoge Körper liefern, oder nicht.



Register

über

Band CXLV, CXLVI, CXLVII und CXLVIII (der neuen Reihe Band LXIX, LXX, LXXI und LXXII) und Supplementband VI

oder

Jahrgang 1868 der Annalen.

Sachregister.

A.

B.

D.

E.

F.

G.

H.

I.

J.

K.

L.

M.

N.

O.

P.

Q.

R.

S.

T.

U.

V.

W.

X.

Z.

Autorenregister.

A.

B.

G.

H.

I.

J.

K.

L.

M.

N.

O.

T.

V.

W.

Berichtigungen zu Band CXLVIII.

In der Seite 273 stehenden Tabelle

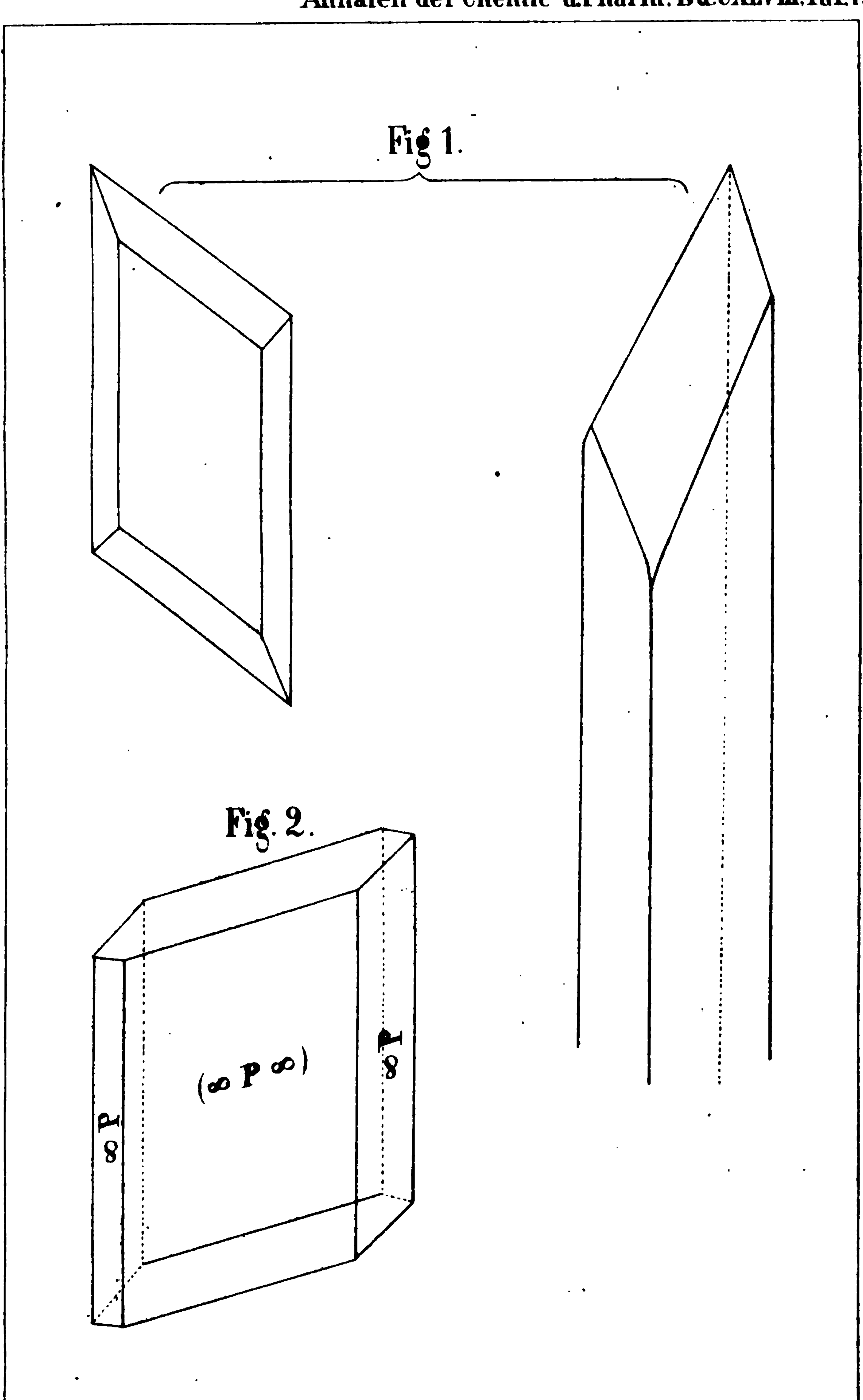
ist zu setzen	*statt*
91,7″	19,7″

ferner :

pt	pt
16,4	15,6
15,4	14,9
14,9	15,4
15,6	16,4.

Ausgegeben den 28. December 1868.

Druck von Wilhelm Keller in Giefsen.



ESCHEBACH & SCHAEFER, LEIPZIG

Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 3.

Fig. 6.

Fig. 5.

Fig. 4.

Fig. 7.



ESSLEBACH ... KASPER ...

Taf. IV

